KERNRESONANZ-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN UNGESÄTTIGTEN SECHSRINGVERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Wolfgang Auf der Heyde
aus Graz/Österreich

Göttingen 1975

KERNRESONANZ-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN UNGESÄTTIGTEN SECHSRINGVERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Wolfgang Auf der Heyde
aus Graz/Österreich

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. W. Lüttke

Korrefent : Professor Dr. W. A. Bingel

Tag der mündlichen Prüfung : 31. Oktober 1975

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Lüttke, danke ich herzlich für die freundliche Förderung meiner Arbeit und sein großes persönliches Interesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534926_0005

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A.	Einleitung und Problemstellung	1
B.	Experimentelle und rechnerische Methoden zur Analyse der NMR-Spektren	10
B.1.	Vorbemerkungen	10
B.2.	NMR-Parameter und Erscheinungsformen von NMR-Spektren	11
B.3.	Experimentelle Methoden zur Vereinfachung von NMR-Spektren	12
B.3.1.	Variation der chemischen Verschiebungen	12
B.3.2.	Doppelresonanz	13
B.3.3.	Deuteriumsubstitution	14
B.4.	Numerische Methoden der Spektrenanalyse	14
C.	Auswahlprinzipien für die NMR-spektroskopische Untersuchung von deuterierten Verbindungen	18
D.	Analyse der NMR-Spektren	23
D.1.	Cyclohexen (1)	23
D.2.	1,4-Cyclohexadien (2)	30
D.2.1.	1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien (18)	38
D.3.	1,3-Cyclohexadien (3)	41
D.3.1.	5,5',6,6'-Tetramethyl-1,3-Cyclohexadien (6) und Dispiro[2.0.2.4]-decadien (7.9) (7)	47
D.3.2.	Halogen-1,3-Cyclohexadiene	48
D.4.	2-Bicyclo[4.1.0]-hepten (4)	57

D.5.	H-NMR-Spektren von flüssig-kristallinen Phasen	63
D.5.1.	1,3-Cyclohexadien	63
D.5.2.	1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien	66
D.6.	Ergebnisse der ^{13}C-Untersuchungen	68
E.	Diskussion und Auswertung der Ergebnisse	71
E.1.	^{13}C-chemische Verschiebungen	71
E.1.1.	Halogen-1,3-Cyclohexadiene	72
E.1.2.	Halogen-Cyclohexene	75
E.2.	^{1}H-chemische Verschiebungen in Verbindungen mit 1,3-Cyclohexadien-Kohlenstoffgerüst	78
E.3.	Kopplungskonstanten	84
E.3.1.	Einfluß von Substituenten auf Kopplungskonstanten	84
E.3.1.1.	Geminale Kopplungskonstanten ^{2}J	86
E.3.1.2.	Vicinale Kopplungskonstanten ^{3}J	88
E.3.1.3.	Allylkopplungskonstanten ^{4}J	89
E.3.2.	Einfluß der Protonenanordnung auf Kopplungskonstanten	90
E.3.2.1.	Allylsystem (sp^2-sp^3-C-Atome)	94
E.3.2.2.	Äthansystem (sp^3-sp^3-C-Atome)	101
E.3.2.3.	1,3-Butadiensystem (sp^2-sp^2-C-Atome)	106

F.	Synthese der NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen	109
F.1.	Auswahlprinzipien für die Synthesemöglichkeiten von deuterierten Verbindungen	109
F.2.	Synthese der deuterierten Kohlenwasserstoffe von Cyclohexen, 1,4- und 1,3-Cyclohexadien und 2-Bicyclo[4.1.0]hepten	110
F.3.	Synthese der spektroskopisch untersuchten halogenhaltigen Verbindungen	125
G.	Zusammenfassung	130
H.	Experimenteller Teil	134
H.1.	Allgemeine Angaben	134
H.2.	Beschreibung der Versuche	136
I.	Spektrenanhang	142
G.	Literatur	144

Verzeichnis der Abbildungen

Abb.		Seite
1	Bezeichnung vicinaler Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von der Entfernung zum Substituenten X	5 /84
2	Übersicht über die NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen mit Deuteriumsubstitution	21
3	100 MHz-NMR-Spektrum von Cyclohexen (1) und Bezeichnung der Protonen von (1)	24
4	D-entkoppeltes NMR-Spektrum von [3, 3', 4, 4', 5, 5'-D_6]-Cyclohexen (1c)	27
5	D-entkoppeltes und berechnetes Spektrum von [1, 2, 3, 3'-D_4]-Cyclohexen (1a) (Proton H_2 und H_3)	29
6	D-entkoppeltes und berechnetes Spektrum von [1, 2, 3, 3'-D_4]-Cyclohexen (1a) (Protonen $H_{5,5'}$ und $H_{6,6'}$)	30
7	Bezeichnung der Protonen und Parameter von [1, 4-D_2]-1, 4-Cyclohexadien (2a)	31
8	Bezeichnung der Protonen und Parameter von 1, 4-Cyclohexadien (2)	34
9a	D-entkoppeltes und berechnetes Spektrum von [1, 4-D_2]-1, 4-Cyclohexadien (2a) (Olefinprotonen)	36
9b	D-entkoppeltes und berechnetes NMR-Spektrum von [1, 4-D_2]-1, 4-Cyclohexadien (2a) (Methylen-Protonen)	37
10	NMR-Spektrum von 1, 4-Cyclohexadien (2)	38
11	Experimentelle und berechnete Spektren von 1, 4-Dichlor-1, 4-Cyclohexadien	40
12	D-entkoppeltes Spektrum von [1, 2, 5, 5'-D_4]-1, 3-Cyclohexadien (3c) und [1, 2, 3-D_3]-1, 3-Cyclohexadien (3d)	41

Abb.		Seite
13	Experimentelles und berechnetes Spektrum von 1,3-Cyclohexadien (3) (Methylenprotonen)	43
14	Experimentelles und berechnetes Spektrum von 1,3-Cyclohexadien (3) (Olefinprotonen)	44
15	Experimentelles und berechnetes Spektrum von 1,3-Cyclohexadien (3) (Olefinprotonen dreifach verstärkt)	45
16	100 MHz-NMR-Spektrum von 1,4-Dichlor-1,3-Cyclohexadien (19) (1000 Hz-Dehnung)	49
17	Experimentelles und berechnetes Spektrum von 1,2-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (12) (Olefinprotonen und Methylenprotonen $H_{5,5'}$)	52
18	Experimentelles und berechnetes Spektrum von 1,2-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (12) (Methylenprotonen $H_{6,6'}$)	53
19	100 MHz-NMR-Spektrum von 1-Brom-1,3-Cyclohexadien (14) (Dehnung : 1000 Hz)	53
20	Experimentelles und berechnetes Spektrum von 2,3-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (17) (Olefinprotonen)	55
21	Experimentelles und berechnetes Spektrum von 2,3-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (17) (Methylenprotonen)	56
22	100 MHz-NMR-Spektrum von 2-Bicyclo[4.1.0]-hepten (4) (Dehnung : 1000 Hz)	57
23	Konstitutionsformel und Kernspin-Klassifizierung von sechs isomeren $C_7H_5D_3$ 2-Bicyclo-[4.1.0]-heptenen	59
24	D-entkoppelte Spektren von [3.6-D_2]-2-Bicyclo-[4.1.0]-hepten (4a)	61

Abb.		Seite
25	220-MHz-Spektrum von 1,3-Cyclohexadien in flüssig-kristalliner Phase	64
26	220-MHz-Spektrum von 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien in flüssig-kristalliner Phase	67
27	220-MHz-Spektrum von 1,3-Butadien in flüssig-kristalliner Phase	68
28	Stellung einer CH_2-Gruppe relativ zum ß-Substituenten	86
29	Übersicht über vicinale und geminale Kopplungskonstanten in den untersuchten Kohlenwasserstoffen	91
30	Strukturparameter eines H-C-C-H-Molekülteils	92
31	Karplus-Realtion für ein Vinyl-Allyl-System	97
32	Strukturparameter von 1,4-Cyclohexadien	101
33	Diederwinkel in einem CH_2-CH_2-Molekülfragment	103
34	Molenbrüche n_i der Isotopomeren in Abhängigkeit vom Deuterierungsgrad w(D) (acht austauschbare Protonen)	118
35	Molenbrüche n_i der Isotopomeren in Abhängigkeit vom Deuterierungsgrad (sechs austauschbare Protonen)	120
36	IR-Spektrum von 1-Brom-1,3-Cyclohexadien (14)	142
37	IR-Spektrum von 2-Brom-1,3-Cyclohexadien (15)	142
38	IR-Spektrum von 1,2-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (12)	142

Abb.		Seite
39	IR-Spektrum von 2,3-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (17)	142
40	IR-Spektrum von 1,2,3,4-Tetrabromcyclohexan	143
41	IR-Spektrum von 1-Chlor-1,3-Cyclohexadien (13)	143
42	IR-Spektrum von 1,4-Dichlor-1,3-Cyclohexadien (19)	143
43	IR-Spektrum von 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien (18)	143

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle :		Seite
1	Übersicht der Sechsringsysteme mit unterschiedlichem Unsättigungsgrad	4
2	Literaturdaten der bekannten Kopplungkonstanten von Cyclohexen (1), 1,4-Cyclohexadien (2), 1,3-Cyclohexadien (3) und Bicyclo[4.1.0]hepten (4)	19
3	Übersicht der Kopplungskonstanten, die aus den deuterierten Isotopomeren von (1), (2), (3) und (4) erhalten werden können	22
4	Wertebereich für die Startparameter im Cyclohexensystem (1)	25
5	Ergebnisse der NMR-Spektrenanalysen vom Cyclohexensystem und Nummerierung der Protonen	28
6	Ergebnisse der NMR — Spektrenanalysen von [1,4-D_2]-1,4-Cyclohexadien (2a) und 1,4-Cyclohexadien (2)	35
7	Ergebnisse der Spektrenanalyse von 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien (18)	39
8	Ergebnisse der NMR-Spektrenanalysen von [1,2,6,6'-D_4]-1,3-Cyclohexadien (3c), [1,2,3-D_3]-1,3-Cyclohexadien (3d) und 1,3-Cyclohexadien (3)	46
9	Ergebnisse der NMR-Spektrenanalysen von 5,5'6,6'-Tetramethyl-1,3-Cyclohexadien (6) und Dispiro-[2.0.2.4]decadien (7,9) (7)	47
10	Symmetrie und Kernspinklassifizierung der untersuchten Halogen-1,3-Cyclohexadiene (12), (13), (14) und (15)	48
11	Ergebnisse der Spektrenanalysen von 1,2-Dibrom-, 1-Chlor-, 1-Brom- und 2-Brom-1,3-Cyclohexadien	51
12	Ergebnisse der Spektrenanalysen von 2,3-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (17) und 1,4-Dichlor-1,3-Cyclohexadien (19)	54

Tabelle :		Seite
13	Zuordnung der Protonen zu den Signalgruppen des NMR-Spektrums von 2-Bicyclo[4.1.0]-hepten (4)	58
14	Zusammensetzung des Isotopomerengemisches (4d) – 2-Bicyclo[4.1.0]hepten –	58/121
15	Ergebnisse der Spektrenanalysen von 2-Bicyclo-[4.1.0]hepten (4)	62
16	^{13}C-chemische Verschiebungen von Cyclohexen (1) und Halogenderivaten	69
17	^{13}C-chemische Verschiebungen von 1,3-Cyclohexa-dien und Halogenderivaten	70
18	Differenzen der ^{13}C-chemischen Verschiebungen zwischen den Halogen-Cyclohexenen und Cyclo-hexen (1) (Substitutionsinkremente)	72
19	^{13}C-chemische Verschiebungen von Äthylen und Halogenäthylenen	73
20	Differenzen der ^{13}C-chemischen Verschiebungen zwischen den Halogen-1,3-Cyclohexadienen und 1,3-Cyclohexadien (3) (Substitutionsinkremente)	76
21	Chemische Verschiebungen von 1,3-Cyclohexadien und Halogenderivaten	79
22	Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen den Halogencyclohexadienen und 1,3-Cyclohexadien (3)	80
23	H-H-Kopplungskonstanten in Cyclohexadienver-bindungen	85
24	Diederwinkel und Kopplungskonstanten von Cyclo-hexen (1) und 1,3-Cyclohexadien (3)	96
25	Diederwinkel im 1,4-Cyclohexadien	100
26	Diederwinkel und Kopplungskonstanten im Cyclohexen (1) und Cyclohexan	104
27	Formale Synthese eines C_6-Ringgerüstes	111

A. Einleitung und Problemstellung

Seit mehr als 20 Jahren ist jetzt die Methode der magnetischen Kernresonanz (NMR) bekannt. Sie hat sich in dieser Zeit zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für die Chemie entwickelt. In der organischen Chemie haben vor allem Untersuchungen an Protonen und ^{13}C-Kernen zur Lösung von analytischen Problemen, sowie von Fragen der Konstitution und Konformation an Bedeutung gewonnen.

Den NMR-Spektren werden dazu zwei charakteristische Größen, die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten, entnommen. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß beide NMR-Parameter stark von der jeweiligen Struktur des untersuchten Moleküls abhängen, worin ihr Nutzen liegt und ihre zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten begründet sind. Allerdings ist es dazu notwendig, den genauen Zusammenhang zwischen den beiden NMR-Größen und den Strukturzügen zu kennen.

Zwar haben theoretische Arbeiten versucht, diesen Zusammenhang quantenmechanisch, auf der Basis des von Ramsey [1] gegebenen Modells wiederzugeben und die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ihrerseits zu berechnen, doch verhindert die außerordentlich umfangreiche Rechnung eine exakte Durchführung schon für das einfachste aller Moleküle, dem H_2. Auch einfachere Näherungsverfahren haben noch keine befriedigende Übereinstimmung von experimentell beobachteten und berechneten Werten erreichen können; es gelingt lediglich, die richtige Größenordnung und im allgemeinen das Vorzeichen der Kopplungskonstanten zu reproduzieren [2].

Um eine gesicherte Korrelation von NMR-Größen und der Molekülstruktur zu erhalten, ist es demnach notwendig, auf empirischem

Wege ein repräsentatives und möglichst umfangreiches Datenmaterial an Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen zu ermitteln. Nur so wird es möglich sein, von gemessenen NMR-Parametern sicher auf molekülspezifische Größen zu schließen. Insgesamt haben NMR-spektroskopische Messungen ergeben, daß besonders folgende Faktoren der Molekülstruktur für die beobachteten NMR-Parameter verantwortlich sind :

1. Die chemischen Verschiebungen hängen in ausgeprägtem Maße von der Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Molekül und der Anwesenheit von Substituenten ab, wobei sich deren induktiver und mesomerer Einfluß je nach der relativen Lage der Substituenten unterschiedlich auswirken kann [3]. In Ringverbindungen muß zusätzlich die Größe und die Spannung des Ringsystems, in Aromaten noch ein Ringstromeffekt berücksichtigt werden. Daneben sind außerdem noch intermolekulare Wechselwirkungen zu nennen, wie der Einfluß von Lösungsmitteln [4] und Wasserstoffbrückenbindungen auf die chemischen Verschiebungen.

2. Die Größe von Kopplungskonstanten richtet sich vor allem nach der Anzahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen und deren relativer Anordnung [5]. Ferner wirken sich auch Substituenten, sowie die Hybridisierung der C-Atome und die bereits genannten Ringspannungseffekte auf die Kopplungskonstanten aus.

Bei der Aufgabe, diese unterschiedlichen Einflüsse empirisch durch den Vergleich der NMR-Daten unterschiedlich strukturierter Verbindungen zu ermitteln, stellt sich das Problem, eine Überlagerung der verschiedenen Einflüsse soweit wie möglich zu vermeiden und durch geeignete Wahl der Modellsubstanzen eine getrennte Bestimmung zu ermöglichen. Eine vollständige Trennung wird aber niemals erreicht werden, denn die einzelnen Einflüsse sind im allgemeinen nicht unabhängig voneinander. So bewirkt etwa eine Substitution mit einem Halogenatom nicht nur eine Variation der

Elektronegativität, sondern sie äußert sich auch sterisch in einer Veränderung des konformativen Verhaltens. Vor allem in Aliphaten-Ketten, in denen C-C-Einfachbindungen mit gehemmter innerer Rotation vorliegen, ist damit zu rechnen, daß das Konformerengleichgewicht innerhalb einer Verbindungsreihe je nach Substituentenstellung unterschiedlich ausfällt. Eine schlüssige Interpretation der NMR-Daten muß deshalb sowohl den elektronischen Einfluß durch eine Substitution, als auch die veränderten Geometrieparameter berücksichtigen; sie kann Angaben über die einzelnen untersuchten Effekte auf die NMR-Größen also nur zulassen, wenn die Konformation genau bekannt ist. Das setzt aber eine gesonderte Konformationsanalyse für jedes untersuchte Molekül voraus.

In cyclischen Verbindungen ist dagegen die "freie" Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung soweit eingeschränkt, daß nur eine geringe, überschaubare Anzahl von Konformeren möglich ist, deren Strukturen häufig durch Elektronenbeugungs- oder Mikrowellenmessungen bekannt sind. Dieses konformative Verhalten wird sich auch in substituierten Derivaten wiederfinden und somit hier den Einfluß von Substituenten auf NMR-Parameter gesondert hervortreten lassen. Daher werden wir für das Ziel dieser Arbeit, die Abhängigkeit der NMR-Parameter von der relativen Anordnung der Protonen festzustellen und den Einfluß von Substituenten auf chemische Verschiebungen von Protonen und ^{13}C-Kernen sowie auf Kopplungskonstanten zu charkaterisieren, als Modellsubstanzen ausschließlich cyclische Verbindungen untersuchen. Im Mittelpunkt steht eine Verbindungsreihe, die man formal dadurch erhält, daß die sp^3-C-Atome im Cyclohexansystem fortschreitend gegen sp^2-C-Atome ersetzt werden.

Tab. 1 : Übersicht der Sechsringsysteme mit unterschiedlichem Unsättigungsgrad

sp^3	6	5	4	3	2	1	0
sp^2	0	1	2	3	4	5	6

Für die Beschränkung auf C_6-Ringverbindungen waren die Daten der bisherigen Untersuchungen an Cyclen unterschiedlicher Größe ausschlaggebend. Sie haben gezeigt, daß vor allem die Erkenntnisse aus Sechsringsystemen auf offenkettige Aliphaten übertragbar sind. Die NMR-Parameter kleinerer Ringe wie etwa von Cyclopropan-, Cyclobutan- sowie auch die der Cyclopentanderivate sind weniger vorteilhaft zu benutzen, weil hier die Ringspannung zu besonders kleinen Kopplungskonstanten und zu einer verminderten Abschirmung der Protonen führt [6]. Bei Verbindungen mit mehr als sechs Atomen im Ring steigt dagegen die Ringspannung wieder an ; außerdem sind auch ihre Konformationen wesentlich komplizierter als die der kleineren Cyclen, so daß sie als Modellverbindungen ausscheiden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung an den Verbindungen mit dem Grundgerüsten von Tab. 1 soll zur Klärung der nachfolgenden Probleme dienen :

Nach theoretischen Voraussagen [7] wird eine vicinale Kopplungskonstante $^3J^1$ erniedrigt, wenn elektronegative Substituenten direkt mit dem koppelnden Molekülfragment verbunden sind. Dies ist experimentell bestätigt worden ; darüberhinaus hat eine Reihe von

Autoren [8] an aliphatischen Verbindungen beobachtet, daß der Kopplungswert $^3J^2$ wieder ansteigt, wenn formal eine zusätzliche Bindung eingeführt wird (vgl. Abb. 1)

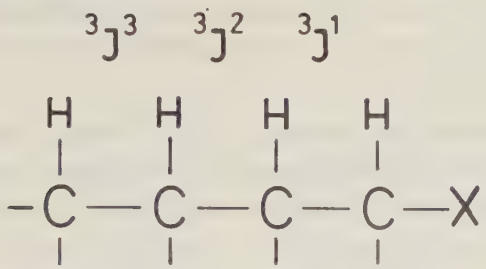


Abb. 1 : Bezeichnung vicinaler Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von der Entfernung zum Substituenten X

Das Datenmaterial wurde kürzlich durch die Messung der NMR-Parameter gesättigter, offenkettiger Aliphaten erheblich erweitert [9], wobei sich aber die zunächst erwartete Alternanz des Substituenteneinflusses nicht bestätigt hat, vielmehr stellte sich heraus, daß auch bei einer zusätzlichen Bindung zwischen dem Zentrum der Substitution und den koppelnden Protonen die Kopplungskonstante $^3J^3$ ansteigt (vgl. Abb. 1). Der Frage, ob dieser Gang auch in ungesättigten Ringsystemen zu beobachten ist, und ob ein sp^2-hybridisiertes C-Atom den Einfluß von Substituenten ebenso wie ein sp^3-C-Atom weiterleitet, ist bisher noch nicht nachgegangen worden.

Auch über die Frage, wie ^{13}C-Kerne einer längeren Kohlenstoffkette die Wirkung von Substituenten verspüren, bestehen noch Unklarheiten. Zwar wird zur Deutung des umfangreichen Datenmaterials eine alternativ verlaufende Polarisation längs der Kohlenstoffkette angenommen [10], die auch experimentell durch ^{13}C-chemische Verschiebungen von substituierten Butadienen untermauert werden konnte. Jedoch findet man in substituierten Cyclohexanen und n-Alkanen keinen einfachen Gang der ^{13}C-Daten, der sich auf dieser Basis

allein deuten läßt [11]. Stattdessen mußten die Autoren ad hoc spezifische Wechselwirkungen aufgrund der räumlichen Anordnung annehmen, um die Resonanzlagen interpretieren zu können. Die Untersuchung der cyclischen Diene und der Cyclohexene wird dazu neues Datenmaterial ergeben und zur Klärung der Frage nach dem anisotropen Substituenteneffekt beitragen.

Da man den Einfluß von Substituenten auf NMR-Parameter immer auf die Daten der strukturanalogen Kohlenwasserstoffe bezieht, ist es erforderlich, auch ihre Daten genau zu kennen. Bisher liegen vollständige Spektrenanalysen von den in Tab. 1 genannten Kohlenwasserstoffen nur vom Benzol vor [12]. Von Cyclohexan und Methylencyclohexan kennt man zwar die wichtigsten vicinalen und geminalen Kopplungskonstanten [13], aber von 1,4-Cyclohexadien und 1,3-Cyclohexadien ist dagegen die über wiegende Anzahl der NMR-Parameter unbekannt, nur wenige Daten dieser beiden Verbindungen stehen bisher zur Verfügung [14, 15].

Kaum bearbeitet wurde bisher das NMR-Spektrum vom Cyclohexen, es ist nur ein gesicherter Kopplungswert veröffentlicht [16].

Diese bislang nicht gemessenen Kopplungskonstanten der Sechsringsysteme sind aber als Vergleichsmaterial für strukturell verwandte Verbindungen von grundsätzlicher Bedeutung. Sie werden zudem für die Überprüfung von theoretisch berechneten Werten benötigt ; somit ist es wünschenswert, möglichst von sämtlichen Substanzen von Tab. 1 den vollständigen Datensatz zu ermitteln. Selbst in einer neueren theoretischen Arbeit [17] wird auf Kopplungskonstanten des Cyclohexens zurückgegriffen, deren Genauigkeit heute stark angezweifelt werden muß.

Um diese Lücken in unserer Kenntnis zu füllen, werden daher in dieser Arbeit zunächst die H-NMR-Spektren von folgenden Kohlen-

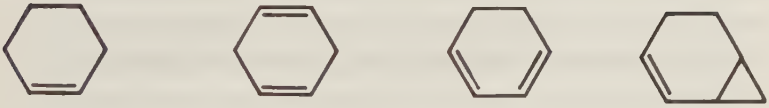
wasserstoffen numerisch ausgewertet :

Cyclohexen (1)

1,4-Cyclohexadien (2)

1,3-Cyclohexadien (3)

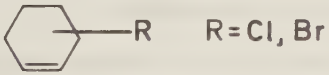
2-Bicyclo[4.1.0]-hepten (4)



(1) (2) (3) (4)

Außerdem wird eine Reihe von substituierten Derivaten vermessen und deren Protonenspektren analysiert, wobei das 1,3-Cyclohexadien-Grundgerüst im Vordergrund steht.

Schließlich haben wir die ^{13}C-Messungen neben den genannten 1,3-Cyclohexadienen auch auf substituierte Cyclohexene ausgedehnt.



Von der Interpretation der erhaltenen Daten an chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten erwarten wir Auskunft über die folgenden konkreten Fragen :

1. Es sollte möglich sein, mithilfe der Kopplungskonstanten

der Kohlenwasserstoffe eine Karpluskurve aufzustellen, die speziell für ein Molekülfragment mit sp^2- und sp^3-hybridisierten C-Atome gilt. Da diese Funktion in der "Karplusform" [18] nur zwei unbekannte Parameter enthält und die untersuchten Substanzen aber vier Werte der Kurve liefern, ist die Funktion überbestimmt. Daher kann sie ihrerseits dazu eingesetzt werden, um aus vicinalen Kopplungskonstanten die zugehörigen Diederwinkel zu berechnen und somit zur Konformationsbestimmung der Verbindungen beitragen. Dazu erwarten wir auch von den Kopplungskonstanten zwischen den Methylenprotonen einen zusätzlichen Aufschluß, denn mithilfe der Kopplungswerte und der bereits bestehenden Karplusbeziehung für dieses Molekülfragment sollte sich die gegenseitige Position der CH_2-Gruppen festlegen lassen.

Um die Genauigkeit dieser Aussagen zu steigern, haben wir damit begonnen, die relative Anordnung der Protonen unabhängig von den Elektronenbeugungs- und Mikrowellenmessungen zu bestimmen. Als Untersuchungsmethode wurde dazu die NMR-Spektroskopie in flüssig-kristalliner Phase eingesetzt; sie erstreckte sich bislang neben orientierenden Versuchen am Butadien [19] auf das 1,3-Cyclohexadien und 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien. Diese Arbeiten sind aber aus experimentellen Gründen noch nicht abgeschlossen; es sei hier noch erwähnt, daß zusätzlich zu der bereits von Buckingham [20] publizierten Messung vom 1,4-Cyclohexadien auch eine entsprechende Untersuchung des Cyclohexens wünschenswert ist.

2. Die erhaltenen Daten der substituierten Verbindungen sollten es gestatten, den Substituenteneffekt auf Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen näher kennenzulernen. Vor allem sollte sich herausstellen, ob die vicinalen Kopplungskonstanten in den untersuchten Verbindungen einem alternierenden Einfluß des Substituenten unterliegen und ob er sich bei mehrfacher Substitution

additiv verhält. Außerdem wird von den chemischen Verschiebungen der Protonen und ^{13}C-Kernen Auskunft erwartet über die Weiterleitung des Substituenteneffektes über mehrere Bindungen.

In der folgenden Darlegung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit wird zunächst in einem spektroskopischen Teil auf Probleme und Methoden der Analyse von komplexen Kernspinsystemen eingegangen. Anschließend wird über die numerische Auswertung der vermessenen NMR-Spektren von isotropen sowie anisotropen, nematischen Lösungen berichtet und die erhaltenen Ergebnisse vorgelegt und diskutiert. Dazu war es erforderlich, eine Reihe von deuterierten Verbindungen und mehrere noch nicht näher charakterisierte Halogenderivate darzustellen. Der präparative Teil der Arbeit enthält die dabei angewendeten Syntheseprinzipien und die ausgeführten Reaktionsfolgen.

B. Experimentelle und rechnerische Methoden zur Analyse der NMR-Spektren

B.1. Vorbemerkungen

Für die hier vorgelegte Arbeit wurden zahlreiche H-NMR-Spektren in isotroper und anisotroper Phase sowie ^{13}C-NMR-Spektren untersucht. Diesen drei verschiedenen Spektrentypen lagen unterschiedliche experimentelle und rechnerische Probleme bei der Spektrenauswertung zugrunde. So besteht für die ^{13}C-Spektren von Substanzen mit natürlichem ^{13}C-Gehalt die Hauptschwierigkeit nicht in der Bestimmung der chemischen Verschiebungen — Kopplungskonstanten können im allgemeinen wegen der zu geringen Konzentration an Molekülen mit zwei ^{13}C-Atomen nicht erhalten werden — sondern in der Zuordnung der Absorptionslinien zu den einzelnen C-Atomen im Molekül. Dagegen stellt sich bei der Analyse der Protonenspektren von isotrop bzw. anisotrop gelösten Verbindungen vor allem ein rechnerisches Problem, die NMR-Parameter zu gewinnen. Hier ist als Grund insbesondere die hohe Protonenzahl, die eine entsprechend hohe Linienzahl im Spektrum verursacht, ebenso zu nennen wie die Symmetrie der Kernspinsysteme, die zusammen mit den speziellen Zahlwerten der NMR-Parameter oft die Auswertung des Spektrums erschwert, und zwar vor allem durch das Phänomen der "scheinbaren Einfachheit" von Spektren ("deceptive simple Spectra")[21]. Im folgenden soll auf die verschiedenen experimentellen und rechnerischen Methoden hingewiesen werden, die eine Spektreninterpretation ermöglichen. Daraus wird hervorgehen, welche Methoden für die Ziele dieser Arbeit am besten geeignet sind.

B. 2. NMR-Parameter und Erscheinungsformen von NMR-Spektren

Die numerische Analyse eines NMR-Spektrums hat das Ziel, die relativen chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten zu bestimmen. Diese beiden Parameter enthalten die Hauptinformation über die Moleküleigenschaften, während die Halbwertsbreite der Banden, die das Erscheinungsbild des Spektrums ebenso mitbestimmt, vor allem von nicht molekülspezifischen Größen abhängt wie z. B. der Homogenität des Magnetfeldes und dem Zustand der Meßprobe. Nur ein kleiner Beitrag zur Halbwertsbreite der Linien wird durch die Relaxationsvorgänge bewirkt, und es ist demnach im allgemeinen mit herkömmlichen Spektrometern nicht möglich, Information über die Relaxation zu erhalten. Erst mithilfe der Puls-Spektroskopie (FT-NMR) hat man es erreicht, die Relaxation unabhängig von der Inhomogenität des Magnetfeldes zu untersuchen [22].

Grundsätzlich können zwei verschiedene Spektrentypen unterschieden werden. Man spricht von einem Spektrum erster Ordnung, wenn das Verhältnis von Kopplungskonstante zur Differenz der chemischen Verschiebung $J_{ij}/(\nu_i - \nu_j) \leq 0.05$ ist. Dann besteht das Spektrum aus symmetrischen Bandengruppen mit regelmäßigen Linienabständen, die in einfacher Weise die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen ergeben (X-Näherung), und deren Intensitäten bis auf einen ganzzahligen Entartungsfaktor gleich sind. Mit einem Spektrum höherer Ordnung hat man es dagegen zu tun, wenn die Kerne stark gekoppelt sind ; das bedeutet, daß für koppelnde Kerne die Differenz $(\nu_i - \nu_j)$ und die Kopplungskonstante J_{ij} von gleicher Größenordnung ist. Das Bild dieses Spektrentyps zeichnet sich besonders dadurch aus, daß die Intensitätsverteilung unsymmetrisch ist und die Linienabstände innerhalb der Bandengruppen unregelmäßig sind. Aus einem solchen Spektrum höherer

Ordnung können die NMR-Parameter nicht mehr direkt entnommen werden. Beide Spektrentypen können auch nebeneinander auftreten, wenn sich die Kerne im Molekül in Gruppen einteilen lassen, die untereinander die Bedingung für ein Spektrum erster Ordnung erfüllen und innerhalb der Gruppe stark gekoppelt sind. Für die Bezeichnung der verschiedenen Spektrenarten gibt es eine systematische Nomenklatur für Kernspinsysteme, die im folgenden benutzt wird [23].

B. 3. Experimentelle Methoden zur Vereinfachung von NMR-Spektren

B. 3. 1. Variation der chemischen Verschiebung

Um ein komplexes Spektrum in Richtung erster Ordnung zu verändern und es damit leichter interpretieren zu können, bleibt als einzige Möglichkeit, die chemischen Verschiebungen zu vergrößern, und zwar durch Verstärkung des äußeren Feldes . Die Kopplung dagegen kann bis auf geringfügige Variationen durch Lösungsmittel als unbeeinflußbar angesehen werden [24]. In der Protonenresonanz von Substanzen, die in isotropen Phasen vorliegen, führt eine derartige Feldverstärkung sicher in vielen Fällen zu vereinfachten Spektren und ist zudem vorteilhaft wegen des Intensitätsgewinnes. Jedoch sind die Vorteile für die Spektroskopie von orientierten Molekülen geringer zu bewerten, weil diese Spektren aufgrund der großen Kopplungskonstanten (bis 4000 Hz) ausschließlich dem Typ höherer Ordnung angehören. Erst ein Magnetfeld von $\approx 10^5$ Gauss ($\approx$ 5000 MHz) könnte die Spektren spürbar vereinfachen.

Eine weitere Möglichkeit, die Differenzen der chemischen Verschiebungen zu vergrößern, bietet der Einsatz von speziellen

Verbindungen der seltenen Erdmetalle, den sog. "shift-Reagenzien"[25]. Jedoch hat diese Methode wegen der auftretenden Linienverbreiterungen in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie wenig Vorteile und kam für unsere Messungen in isotroper und anisotroper Phase vor allem wegen der begrenzten Anwendungsmöglichkeiten nicht in Betracht, denn nur Stickstoff oder Sauerstoff enthaltende Verbindungen lassen sich mit shift-Reagenzien komplexieren. Außerdem verliert man den Informationsgehalt, den die ungestörte chemische Verschiebung für die Elektronenverteilung im Molekül enthält.

B. 3.2. Doppelresonanz

Mithilfe der Doppelresonanz kann ein kompliziertes NMR-Spektrum ebenfalls einfacher gestaltet werden. Bei dieser Methode wird ein zweites elektromagnetisches Feld H_2 mit der Mindestintensität $\gamma \cdot H_2 \geq J_{ij}$ eingestrahlt, um dadurch eine Entkopplung von Kernen zu erreichen. Allerdings lassen sich die Spektren stark koppelnder Kerne auf diese Weise nicht vereinfachen, und es wird daher verständlich, daß die "homonukleare Doppelresonanz" für die Spektroskopie in orientierter Phase nicht benutzt wird. Auch in der hochauflösenden Spektroskopie verzichtet man auf diese Doppelresonanzmethode weitgehend, weil neben Linienverbreiterungen zusätzlich Frequenzverschiebungen auftreten[26] können.

In der ^{13}C-Spektroskopie wird diese Methode dagegen häufig benutzt und zur Entkopplung der Protonen von den ^{13}C-Kernen[26c] herangezogen ("heteronucleare Doppelresonanz"). Nur wird nicht eine diskrete Frequenz eingestrahlt, sondern es wird der gesamte Absorptionsbereich der Protonen von 0 bis 10 ppm relativ zum Standard Tetramethylsilan (TMS) bestrahlt, um die Kopplung mit den Protonen auszuschalten.

B. 3. 3. Deuteriumsubstitution

Eine weitgehende Vereinfachung eines NMR-Spektrums kann ferner durch die Substitution von Protonen gegen Deuteronen erreicht werden, wenn man die störenden Faktoren wie Linienverbreiterung durch Quadrupolrelaxation [27] und die Linienzahlvergrößerung durch die veränderte Multiplizität $M = 2(I+1/2)$ des Deuteriumisotops mithilfe der Doppelresonanzmethode ausschaltet. Die Substitution von Wasserstoff gegen das Isotop Deuterium bedeutet zwar eine Veränderung am Molekül, die sich in einem Isotopieeffekt zeigt, so z. B. an veränderten Reaktionsgeschwindigkeiten und vielen spektroskopischen Eigenschaften [28], aber diese Effekte sind in der NMR-Spektroskopie in Bezug auf die H-H Kopplungskonstanten jedoch so klein, daß sie vernachlässigt werden können [29]. Dagegen sind die Einflüsse auf die chemischen Verschiebungen signifikant und erreichen zum Teil die Größenordnung von einigen Hz bei 100 MHz Meßfrequenz.

Von dieser Technik, der Verminderung der Protonenzahl durch Deuteriumsubstitution, haben wir in dieser Arbeit ausgiebig Gebrauch gemacht, allerdings nur für die Spektren der isotrop gelösten Verbindungen. Die Registrierung der Spektren anisotroper Phasen erlaubte die Methode der Deuterierung nicht, da das benutzte Gerät mit supraleitendem Magneten technisch nicht für Deuteriumentkopplung ausgerüstet war.

B. 4. Numerische Methoden der Spektrenanalyse

In vielen Fällen bleibt trotz der genannten Methoden zur Vereinfachung immer noch ein Spektrum höherer Ordnung bestehen ; man muß dann die Theorie benutzen, die den Zusammenhang zwischen den Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen einerseits und der beobachteten Linienpositionen andererseits

wiedergibt [30]. Dieser Zusammenhang ist bis auf wenige einfache Ausnahmen nur implizit gegeben. Das bedeutet, daß aus den NMR-Parametern zwar das zugehörige Spektrum berechnet werden kann, jedoch der umgekehrte mathematische Weg, die Berechnung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten aus den Frequenzlagen meistens nicht möglich ist, da hier keine mathematische geschlossene Funktion angegeben werden kann.

Man benutzt deswegen ein iteratives Anpassungsverfahren, bei dem man zuerst ein Spektrum mit vorgegebenen Parametern berechnet und aus dem Vergleich mit den beobachteten Linienlagen Korrekturen für diese Parameter erhält. Dies erfolgt in einem cyclischen Prozess, der nach dem Fehlerquadratverfahren für die Meßfehler das optimale Ergebnis liefert.

Die Intensitäten der einzelnen Linien bleiben bei der praktischen Durchführung dieser Methode im allgemeinen unberücksichtigt, denn sie sind dem NMR-Spektrum nicht direkt zu entnehmen.

Zahlreiche Autoren haben solche Anpassungsmethoden für elektronische Rechenanlagen programmiert [31]. Ursprünglich waren die Programme so aufgebaut, daß sämtliche Spinsysteme nach einem allgemeinen, gleichen Muster als ABCD... Spinsystem berechnet wurden, ohne die Faktorisierungsmöglichkeiten zu benutzen, die durch Symmetrieelemente im Spinsystem gegeben sind. Wird bei der Berechnung eines Spektrums berücksichtigt, daß im Molekül chemisch oder magnetisch äquivalente Kerne vorliegen, so läßt sich das mathematische Hauptproblem, die Lösung einer n-dimensionalen Matrix, erheblich reduzieren.

1. Chemische Äquivalenz mit schwacher Kopplung

In Kernspinsystemen vom Typ AA' XX'... gelingt es oft nach der Methode von P. Diehl [32] durch Symmetriefaktorisierung das Gesamtspektrum in unabhängige Subspektren zu unterteilen, die

einfacheren Spektrentypen entsprechen. So läßt sich ein AA'XX'-System in vier a_2 und zwei verschiedene ab-Subspektren zerlegen, deren Parameter ihrerseits Kombinationen der Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen des Gesamtsystems darstellen.

2. Magnetische Äquivalenz

Wenn im Molekül magnetisch äquivalente Kerne vorliegen (z. B. in $-CH_3$), kann die "Composite particle-Methode" [32] benutzt werden, bei der die Reduktion des Eigenwertproblems dadurch erreicht wird, daß sich die äquivalenten Protonen auffassen lassen als Summe von mehreren unabhängigen Kernen mit zusammengesetzten Kernspinquantenzahlen.

In neueren Rechenprogrammen [31] wird die magnetische bzw. chemische Äquivalenz und die X-Näherung (Spektrum 1. Ordnung) zumindest teilweise ausgenutzt ; solche Programme fehlen aber noch für die numerische Auswertung von Spektren chemisch äquivalenter Protonen in anisotropen Medien, in denen die Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten nicht verschwinden.

Die einzelnen Schritte bei der Analyse von NMR-Spektren mithilfe der genannten Rechenprogramme sehen in der Praxis folgendermaßen aus :
Zunächst berechnet man ein theoretisches Spektrum, das dem beobachteten möglichst ähnlich ist. Dabei ist es nützlich, Parameter für die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zu benutzen, die bereits für chemisch und strukturell verwandte Verbindungen gefunden wurden und in der umfangreichen Spezialliteratur veröffentlicht sind [33]. Der elektronische Rechner liefert dann mit dem verwendeten Programm die Frequenzlage und Intensität jedes theoretischen Überganges, sowie eine ihn kennzeichnende Ziffer. Das eigentliche Hauptproblem schließt sich jetzt

an, nämlich die Zuordnung der theoretischen Übergänge zu den beobachteten Linien. Bei komplizierten Spinsystemen mit sechs oder mehr Kernen ist die Anzahl der experimentell registrierten Linien wesentlich kleiner als die der berechneten Übergänge, die oft so dicht beieinander liegen, daß eine übersichtliche und eindeutige Zuordnung dadurch erheblich erschwert wird. Wesentlich größere Übersichtlichkeit erreicht man durch graphische Darstellung des berechneten Spektrums als Strichdiagramm oder unter Verwendung einer Linienformfunktion. Ist ein Spektrum mit genügender Ähnlichkeit mit den beobachteten gefunden, dann können in dem Iterationsprozess für diese getroffene Zuordnung einer Anzahl von Linien die besten Parameter nach dem Fehlerquadratverfahren berechnet werden. Dabei wird es im allgemeinen im Anfangsstadium der Analyse nur möglich sein, einige charakteristische Linien zuzuordnen, so besonders intensive Linien oder durch ihre Frequenzlage ausgezeichnete. Allerdings wird es dann oft notwendig sein, einige Parameter konstant zu halten, um für den mathematischen Prozess Konvergenz zu erreichen. Erst wenn die getroffene, richtige Zuordnung eine Variation sämtlicher Parameter erlaubt, ist die Analyse abgeschlossen. Es ist dabei nicht notwendig, alle berechneten Übergänge den experimentellen Frequenzlagen zuzuordnen ; jedoch kann mit wachsender Zahl zugeordneter Linien die Richtigkeit der Zuordnung überprüft und die Genauigkeit des Ergebnisses gesteigert werden.

Neben den optimal angepassten Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen liefert das Rechenprogramm sowohl den Fehler jedes einzelnen Parameters als auch ein Kriterium für die Güte der gesamten Zuordnung, den RMS-Fehler (engl. : root mean square).

$$RMS = \sqrt{\frac{(F_{ber.} - F_{exp.})^2}{n-m}}$$

m = Zahl der Parameter
n = Zahl der zugeordneten Linien
F = Frequenz der Linien

NMR-Spektren von Substanzen, die in orientierten Lösungsmitteln vorliegen, können im Prinzip ebenfalls auf die geschilderte Weise, aber mit modifizierten Rechenprogrammen, die auch die Dipol-Dipol-Kopplungen berücksichtigen, numerisch analysiert werden. Es ergeben sich jedoch in der Praxis einige Unterschiede. So ist es nie möglich, die Anfangsparameter zur Berechnung von Testspektren aus der Literatur zu entnehmen, weil die Kopplungskonstanten neben der Abhängigkeit von den Kernabständen besonders empfindlich auf Änderungen des Orientierungsgrades [34] reagieren. Diese Orientierungsgrößen jedoch sind abhängig von der Temperatur, dem Lösungsmittel, dem untersuchten Molekül und der Konzentration, so daß es nicht gelingt, ihren Betrag abzuschätzen. Weiterhin wird die Analyse auch dadurch erschwert, daß es sich hier ausschließlich um Spektren höherer Ordnung handelt.
Man geht daher im allgemeinen so vor, daß aus frei gewählten Orientierungsparametern und den in erster Näherung bekannten Kernabständen die Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten berechnet werden. Sie ergeben dann zusammen mit den isotropen Kopplungswerten mithilfe der genannten Rechenprogramme die zugehörigen Spektren. Der weitere Gang der Analyse folgt dann analog dem oben geschilderten Weg für die Moleküle in isotropen Phasen.

C. Auswahlprinzipien für die NMR-spektroskopische Untersuchung von deuterierten Verbindungen

Wie noch bei der NMR-spektroskopischen Analyse der Verbindungen im Abschnitt D. im einzelnen dargelegt wird, war es notwendig, von den Substanzen Cyclohexen (1), 1,4- und 1,3-Cyclohexadien (2), (3) und Bicyclohepten (4) deuterierte Isotopomere zu synthetisieren, deren Spektrenanalysen genügend viele NMR-Parameter liefern, um einerseits die numerische Auswertung der Gesamtspektren von

(2) und (3) zu erleichtern und andererseits von (1) und (4) die wichtigsten Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen zu erhalten. In diesen beiden Fällen ist nämlich eine Gesamtanalyse des Spektrums der undeuterierten Verbindungen nicht möglich. Damit ergibt sich das Problem, unter den zahlreichen Isotopomeren der genannten Verbindungen die optimale Auswahl zu treffen. Hier sind spektroskopische und präparative Gesichtspunkte besonders eng miteinander verbunden und müssen gleichermaßen berücksichtigt werden.

Vom spektroskopischen Standpunkt aus ist zu fordern, daß einerseits möglichst viele der zum überwiegenden Teil noch unbekannten Parameter dieser Verbindungen (s. Tab. 2) ermittelt werden können, andererseits aber die Kernspinsysteme der zu untersuchenden Substanzen nicht so kompliziert sind, daß die hohe Linienzahl in den Spektren deren Auswertung verhindert.

Tab. 2 : Literaturdaten der bekannten Kopplungskonstanten von (1), (2), (3) und (4) [a]

	$J_{11'} = 10.$ [b], 10.1 [c]
	$J_{22} = 9.63$ [d], $J_{3'2} = 8.04$ [d]
	$J_{11'} = 5.04$, $J_{12} = 9.64$, $J_{2'1} = 1.02$, $J_{22'} = 1.12$ [e]
	—

a) Alle Angaben in Hz
b) Zitat (16a)
c) " (16b)
d) Zitat (14)
e) " (15)

Zwar ist es ohne die genaue Kenntnis der speziellen Zahlwerte der NMR-Parameter schwer zu entscheiden, ob sämtliche zugrundeliegenden Kopplungskonstanten dem Spektrum auch tatsächlich entnommen werden können oder ob ein Fall von "deceptive simplicity" vorliegt und die Bestimmung der Parameter teilweise verhindert wird [21]. Trotzdem lassen sich die folgenden spektroskopischen Richtlinien für die Auswahl von markierten Verbindungen angeben :

1. Die Anzahl der Protonen im Molekül sollte nicht größer als sechs sein, sofern die Substanzprobe nur ein einheitliches Isotopomere enthält, weil erfahrungsgemäß noch größere Spinsysteme eine wesentlich größere Linienzahl aufweisen und entsprechend schwerer zu analysieren sind.

2. Liegen mehrere Isomere gleichzeitig vor, sollten weniger Protonen im Molekül verbleiben, damit die Überlagerung der Einzelspektren nicht zu kompliziert wird und die zweifelsfreie Zuordnung der Liniensätze zu den verschiedenen Substanzen noch möglich ist.

3. Die Substitution von Protonen gegen Deuteronen sollte so erfolgen, daß einerseits gerade diejenigen Protonen ersetzt werden, deren Kopplungsgrößen schon bekannt sind und andererseits möglichst die Symmetrie des Spinsystems aufgehoben wird oder zumindest die Zahl der Symmetrieelemente verringert wird, um "scheinbar einfache" Spektren ("deceptive simplicity") zu vermeiden.

Werden diese Vorüberlegungen zusammen mit den synthetischen Anforderungen an das Auswahlproblem – sie werden noch im präparativen Teil F.1. näher erläutert – hier angewendet, so erweisen sich folgende Isotopomere vom Cyclohexen (1), 1,4-Cyclohexadien(2), 1,3-Cyclohexadien (3) und Bicyclo(3.1.0)hept-2-en (4) für die NMR-spektroskopischen Messungen als vorteilhaft :

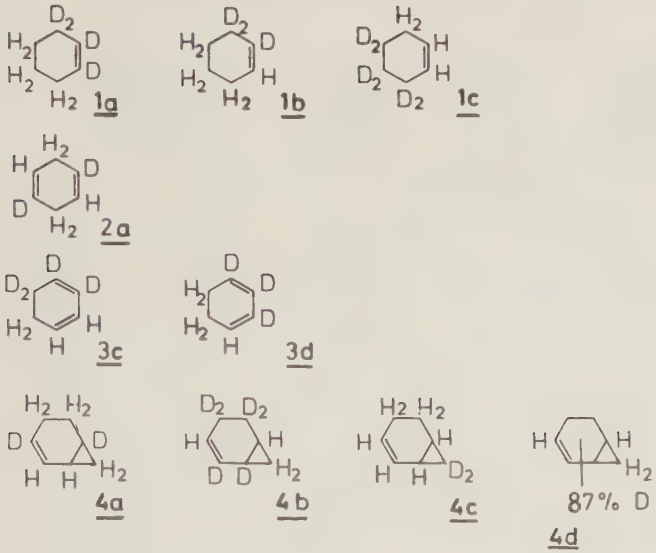
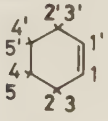
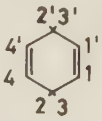
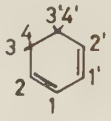
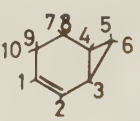


Abb. 2 : Übersicht über die NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen mit Deuteriumsubstitution

Mit diesen Verbindungen gelingt es, die wichtigsten NMR-Parameter von Cyclohexen (1) und vom Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-system (4) zu ermitteln und für die beiden Cyclohexadiene (2) und (3) die Zahl der unbekannten NMR-Parameter soweit einzuengen, daß eine Analyse des Gesamtspektrums möglich ist.

Tab. 3 : Übersicht der Kopplungskostanten, die aus den deuterierten Isotopomeren von 1, 2, 3 und 4 erhalten werden können [a]

					b)		
11'	+	-	+	12	+	47	+
22'	-	-	-	13	-	48	+
33'			+	14	+	49	+
44'	+			19	+	410	+
12	+	+	+	110	+	56	+
2'1	+	+	-	23	+	78	+
14	+	-	+	210	+	89	+
4'1	+	+	+	34	+	810	+
23	+	-	+	35	+	910	+
3'2	-	+	+	36	+		
24	+			37	+		
4'2	+			38	+		
34	+		-	45	+		
4'3	+		+	46	+		
45	+		+				
5'4	+						

a) + : Kopplungskonstante kann bestimmt werden
- : " " nicht bestimmt werden

b) einige weitreichende Kopplungskonstanten ^{4}J und ^{5}J ≈ 0 Hz sind in dieser Tabelle nicht mit aufgeführt

D. Analyse der NMR-Spektren

D. 1. Cyclohexen (1)

Das 100 MHz-NMR-Spektrum von Cyclohexen (1) (vgl. Abb. 3) besteht aus drei nur wenig strukturierten Bandengruppen bei $\delta = 5.6$, $\delta = 1.9$ und $\delta = 1.6$ ppm, die sich den verschieden gebundenen Protonen, den olefinischen, den allylständigen und den vier Methylenprotonen zuordnen lassen. Die fehlende Feinstruktur des Spektrums wird durch die Überlagerung zahlreicher Absorptionslinien des zehn Protonen enthaltenden Moleküls verursacht ; darin liegt ebenso ein Grund dafür, daß die numerische Auswertung des Gesamtspektrums unmöglich ist, wie auch in der Tatsache, daß die rechnerische Behandlung von zehn Kernspins sehr viel mehr Speicherkapazität im elektronischen Rechner erfordert, als die gebräuchlichen Anlagen bieten. Selbst wenn die Symmetrie des Kernspinsystems berücksichtigt wird, gelingt es nicht, den Speicherplatzbedarf genügend zu reduzieren.

Die NMR-Parameter des Cyclohexensystems wurden daher aus deuterierten Cyclohexenen gewonnen, von denen wir die drei unterschiedlich markierten Vertreter (1a), (1b) und (1c) ausgewählt haben (vgl. Abb. 2).

Die Protonen von [1,2,3,3'-D_4]-Cyclohexen (1a) bilden nach Entkopplung der Deuteriumkerne durch heteronucleare Doppelresonanz [26] ein AA'BB'CC'-Kernspinsystem, das durch drei verschiedene chemische Verschiebungen und neun Kopplungskonstanten definiert wird. Als einziges effektives Symmetrieelement enthält dieses Spin-System eine Spiegelebene und ist demnach der Punktgruppe C_s zuzuordnen [35].

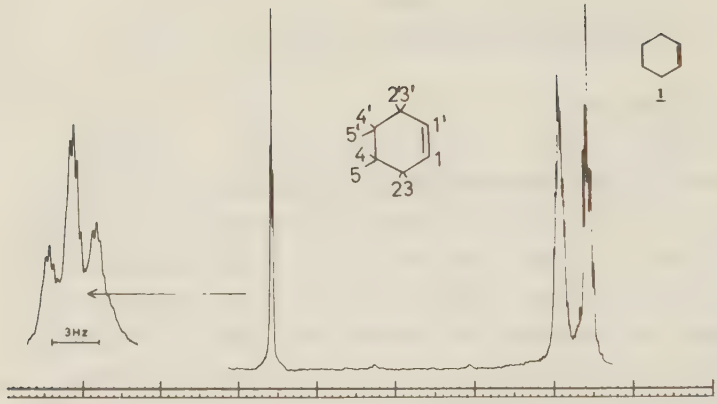


Abb. 3 : 100 MHz-NMR-Spektrum von Cyclohexen (1) (Dehnung = 1 000 Hz) und Bezeichnung der Protonen von (1)

Dabei wird hier vorausgesetzt, daß die NMR-Messung bei 30°C durchgeführt wird, einer Temperatur, bei der sich die beiden Konformationen von (1a) im Vergleich zur Relaxationszeit schnell ineinander umwandeln. Das Kernspinsystem hat in diesem Fall die Symmetrie, die bei zeitlicher Mittelung der zwei Konformationen von (1) entsteht.

In der Literatur fanden sich nur wenig brauchbare spezielle Hinweise auf Kopplungskonstanten von (1) [36], so daß für die erste Stufe der Spektrenanalyse, der Berechnung von Vergleichsspektren, ein relativ großer Wertebereich angenommen werden mußte.

Tab. 4 : Wertebereich für die Startparameter im Cyclohexensystem (1) [a,b]

J_{11}	10.0	±	0.2	$J_{4'2}$	0	±	2
J_{44}	6	±	4	J_{34}	6	±	3
J_{12}	4	±	1	$J_{4'3}$	0	±	2
$J_{2'1}$	-2	±	1	J_{45}	-15	±	3
J_{14}	0	±	2	$J_{5'4}$	5	±	3
$J_{4'1}$	0	±	2	ν_1	560	±	10
J_{23}	-15	±	3	ν_2	190	±	10
J_{24}	6	±	3	ν_4	160	±	10

a) Alle Angaben in Hz ; b) Chem. Verschiebungen relativ zu TMS

Die beiden Kernpaare BB' und CC' lassen aufgrund des Isotopieeffektes der Deuteriumatome in α-Position unterschiedliche chemische Verschiebungen erwarten; sie werden ebenso wie die Kerne AA' und BB' stark gekoppelt sein, wie aus den erwarteten Verhältnissen $J/(\nu_i - \nu_j) \approx 8$ bzw. ≈ 0.4 hervorgeht, und es ist demnach mit einem typischen Spektrum höherer Ordnung zu rechnen (vgl. Abb. 5 und 6).

In zahlreichen Spektren vom Typ AA'BB'CC' können nicht alle Kopplungswerte zwischen den chemisch äquivalenten Kernen ($^2J_{AA'}$, $^2J_{BB'}$ und $^2J_{CC'}$) bestimmt werden, sondern es gelingt nur Differenzbeträge zu ermitteln.
Den speziellen Zahlwerten der Kopplungskonstanten von (1a) jedoch ist es hier zu verdanken, daß sämtliche Kopplungen auch spektral aktiv sind und daher dem Spektrum entnommen werden können. Dazu war es allerdings erforderlich, die Aufmerksamkeit besonders auf sehr intensitätsschwache Linien an den Flanken der Hauptsignale zu

richten und sie mit maximaler Verstärkung zu registrieren.

Bei dieser NMR-spektroskopischen Analyse hat sich gezeigt, daß die Linien im Zentrum der Signalgruppe bei $\delta = 1.6$ ppm trotz ihrer großen Intensität nur wenig für die Zuordnung von experimentellen und berechneten Linien zu benutzen waren, weil hier die Dichte der Linien im Vergleich zu den Flanken so groß ist, daß sie vom Spektrometer nicht mehr aufgelöst wurden.

Das Isotopomere (1b) [2.3.3'-D_3]-Cyclohexen, das nach Entkopplung der Deuteriumkerne ein AA'BB'CC'X-Spinsystem mit effektiver C_s-Symmetrie vorweist, ist bei der Darstellung von (1a) durch unvollständige Deuterierung entstanden und wurde im Gemisch mit (1a) im Verhältnis (1a) / (1b) $\approx 10/1$ untersucht. Beide Spektren überlagern sich im Methylenbereich so ungünstig, daß es nicht gelang, hier die relativ schwachen Banden von (1b) eindeutig zu identifizieren. Die Bestimmung der NMR-Parameter von (1b), die für die vicinale Kopplung zwischen den Olefin- und α-ständigen Methylenprotonen besonders wichtig war, beschränkte sich deshalb auf den Olefinbereich um $\delta = 5.6$ ppm. Hier war aber die große Liniendichte dafür verantwortlich, daß nur die Messung der größten Kopplung $^3J_{AX} = {}^3J_{12}$ gelang, während für die Fernkopplung $^4J_{BX} = J_{14}$ und $^5J_{CX} = J_{14'}$ nur wesentlich ungenauere Angaben zu erhalten waren.

Die Standardabweichungen der Ergebnisse waren jedoch bei dieser NMR-Ananlyse so groß, daß für die Bestimmung von J_{12} zusätzlich noch [3.3'.4.4'.5.5'-D_6]-Cyclohexen (1c) spektroskopisch ausgewertet wurde, denn das einfache Spektrum dieses Isotopomeren mit einem AA'XY-Spinsystem sollte es zulassen, diese Kopplungskonstante mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Außerdem kann mit (1c) einerseits auch der bereits aus dem ^{13}C-Satellitenspektrum erhaltene Wert J_{11} [16] überprüft und andererseits die noch unbekannte Allylkopplungskonstante $J_{2'1}$ eindeutig ermittelt werden.

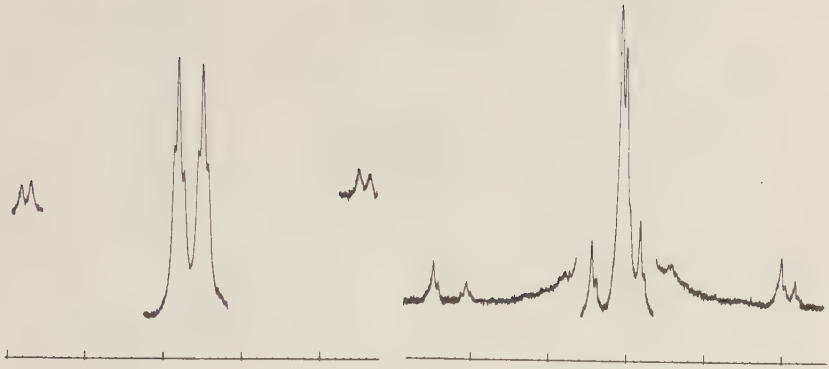
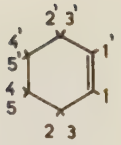


Abb. 4 : D-entkoppeltes NMR-Spektrum von [3,3',4,4',5,5'-D_6]-Cyclohexen (1c)
(rechts Olefin- und links Methylenprotonen)

In Tab. 5 sind die Ergebnisse der Spektreninterpretationen von (1a), (1b) und (1c) zusammengefaßt und in den folgenden Abbildungen werden die mit diesen Werten berechneten Spektren in graphischer Wiedergabe den experimentellen Spektren gegenübergestellt.

Tab. 5 : Ergebnisse der NMR-Spektrenanalysen vom Cyclohexensystem und Nummerierung der Protonen [a]



	(1a)	(1b)	(1c)
ν_1	-	559.85 (10)	559.78 (1)
$\nu_{1'}$	-	-	558.57 (2)
ν_2	194.913 (2)	-	194.15 (1)
ν_4	159.550 (3)	-	-
$\nu_{4'}$	158.181 (4)	-	-
J_{11}	-	-	10.10 (1)
J_{44}	2.940 (4)	-	-
J_{12}	-	3.65 (10)	3.73 (2)
$J_{2'1}$	-	-	-2.16 (2)
J_{14}	-	0.4 (2)[b]	-
$J_{4'1}$	-	0.4 (2)	-
J_{23}	-17.607 (13)	-	-
J_{24}	5.671 (7)	-	-
$J_{4'2}$	0.540 (14)	-	-
J_{34}	6.768 (7)	-	-
$J_{4'3}$	-0.293 (15)	-	-
J_{45}	-12.967 (5)	-	-
$J_{5'4}$	8.815 (4)	-	-
RMS-Fehler :	0.012	-	0.017
zugeordnete Übergänge :	72	3	19

a) Alle Angaben in Hz, chemische Verschiebungen relativ zu TMS (innerer Standard), Standardabweichungen der letzten angegebenen Stelle sind in Klammern.

b) Abgeschätzter Wert aufgrund 1. Ordnungsbetrachtung.

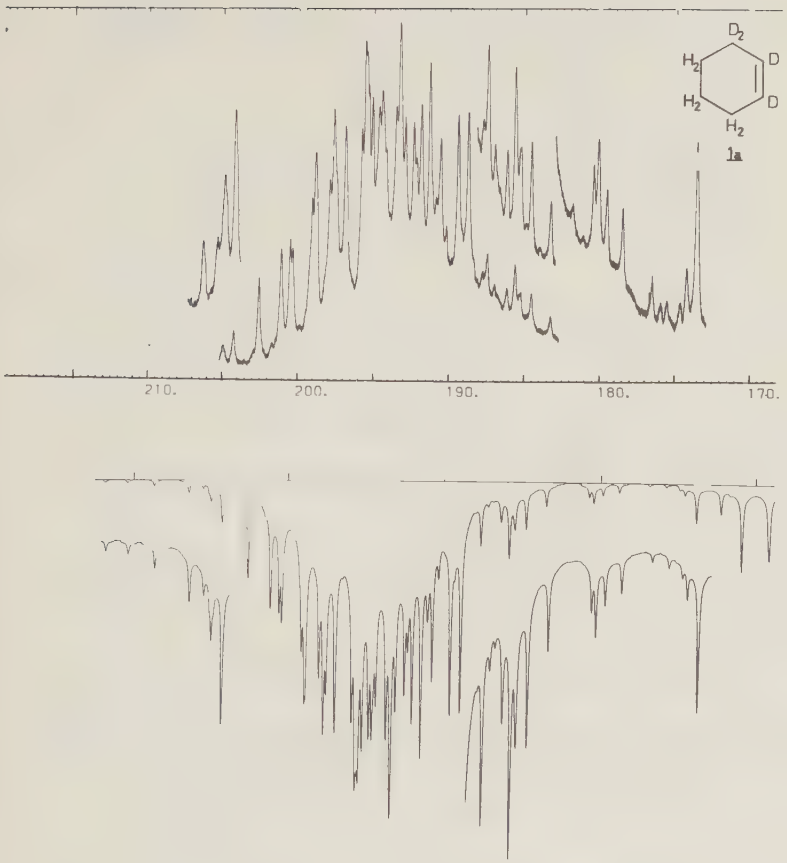


Abb. 5 : D-entkoppeltes und berechnetes Spektrum von [1, 2, 3, 3' -D_4]-Cyclohexen (1a)

(Protonen H_2 , H_3)

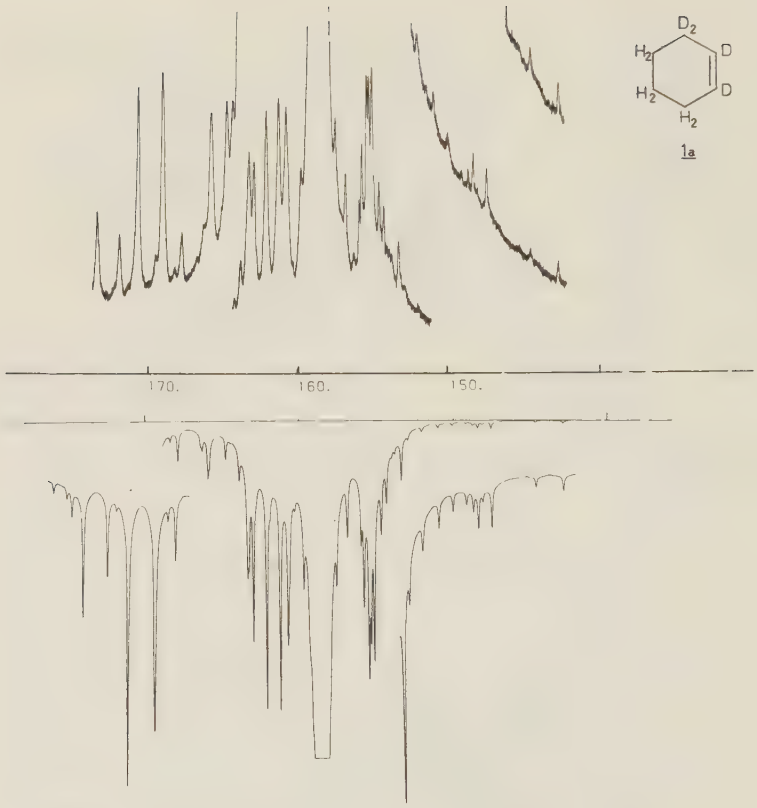


Abb. 6 : D-entkoppeltes und berechnetes Spektrum von [1. 2. 3. 3'-D_4]-Cyclohexen (1a)
(Protonen $H_{4,4'}$ und $H_{5,5'}$)

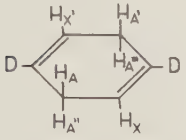
D. 2. 1,4-Cyclohexadien (2)

1,4-Cyclohexadien (2) enthält zwei Gruppen von je vier chemisch äquivalenten Protonensorten, die zusammen das Spinsystem $(A)_4(B)_4$ *) ≡ AA'A"A'''BB'B"B''' mit effektiver D_{2h}-Symmetrie ergeben ; dabei ist es ohne Bedeutung, ob (2) planar ist und nur in einer Konformation existiert, oder ob zwei symmetriegleiche Konformationen vorliegen, die sich rasch ineinander umwandeln. Jones und Walker

* Im folgenden wird diese vereinfachende Bezeichnung für Spinsysteme mit chemischer Äquivalenz benutzt.

haben für das Kernspinsystem von (2) eine ausführliche subspektrale Analyse durchgeführt und dabei gezeigt, daß in derartig komplizierten Systemen, die subspektrale Unterteilung in einfachere Teilsysteme nur unvollständig gelingt. Es ist nur möglich, A_4-Subspektren zu erkennen, die aus einer einzigen Linie bestehen. Man erreicht zwar durch die Symmetriefaktorisierung eine Reduktion des Eigenwertproblems und eine übersichtliche Darstellung der Energieniveaus, doch wird die numerische Auswertung etwa durch Zuordnungshilfen nicht wesentlich erleichtert.

Die Analyse dieses Spinsystems gestaltet sich besonders wegen der Diskrepanz zwischen den zahlreichen theoretischen Übergängen (≈ 700) und den in diesem Fall nur etwa 100 beobachteten Linien schwierig. Aus diesem Grund wurde das Gesamtproblem in zwei Stufen geteilt und zuerst [1.4-D_2]-1.4-Cyclohexadien (2a) untersucht, eine deuterierte Substanz mit dem Protonenspinsystem $(A)_4(B)_2$ und effektiver C_s-Symmetrie. Bei 100 MHz Meßfrequenz beträgt die Differenz der chemischen Verschiebungen $\approx$ 300 Hz, und man erhält für das Verhältnis $J(\nu_i - \nu_j) \approx 0.02$, sofern als Maximalwert für J_{vic} = 5 Hz angenommen wird. Damit ist die Behandlung der Kerne in der X-Näherung gerechtfertigt, und die Klassifizierung ergibt einen $(A)_4(X)_2$-Fall, in dem zwei chemische Verschiebungen und sechs verschiedene Kopplungskonstanten zu unterscheiden sind.



ν_A	$J_{AA'''}$
ν_X	$J_{XX'}$
$J_{AA'}$	$J_{AX'}$
$J_{AA''}$	J_{AX}

Abb. 7 : Bezeichnung der Protonen und NMR-Parameter von [1.4-D_2]-1,4-Cyclohexadien (2a)

Zwei dieser Parameter, die cis- und trans-Homoallyl-Kopplungskonstante $^5J_{AA''}$ = 9.63 und $^5J_{AA'''}$ = 8.04 hat Garbisch [14] bereits aus dem ^{13}C-Satellitenspektrum von [1.2.3.4.5.6-D_6]-1,4-Cyclohexadien erhalten. Zusätzlich wird die Zahl der unbekannten Parameter weiter vermindert, da die geminale Kopplung zwischen den Methylenprotonen keinen Einfluß auf das tatsächlich beobachtete Spektrum ausübt und demnach aber auch nicht bestimmt werden kann.

Diesem Phänomen der scheinbaren Einfachheit von Spektren (deceptive simplicity) [21] werden wir bei den folgenden Spektrenanalysen noch häufig begegnen. In diesem Fall ist es auch bei größtmöglicher Verstärkung bei der Spektrenaufnahme nicht gelungen, die sehr intensitätsschwachen Linien zu finden, die von J(geminal) abhängen. Allerdings wäre die Bestimmung von J(gem) durch geeignete ^{13}C-Substitution z. B. mit dem Isotopisomeren [1.4-D_2 – 3-C^{13}]-1,4-Cyclohexadien möglich.

Um den Wertebereich der drei noch unbekannten Kopplungskonstanten einzuengen, haben wir die Methode der subspektralen Analyse nach P. Diehl [32] benutzt und zwar soweit, daß die leicht erkennbaren A_4-Subspektren den intensiven Linien im Spektrum zugeordnet wurden (vgl. Abb.10) Nach der Theorie ist der Abstand dieser Linien gerade gleich der Summe der Kopplungskonstanten zwischen dem A- und dem X-Teil des Spinsystems. Mit dieser Bezeichnung, die allgemein für Spektren vom Typ $(A)_2(X)_2$, $(A)_2(X)_4$ und $(A)_4(X)_4$ gilt und mit dem Datenmaterial der Literatur [38], die für strukturell verwandte Verbindungen Werte von –1.5 bis –2.5 für J_{allyl} ausweist, konnte der Bereich von $^3J_{AX}$ (2.5 bis 3.8 Hz) festgelegt werden.

Die systematische Variation des letzten noch freien Parameters $J_{XX'}$ im Bereich von -1.5 bis +1.5 Hz ergab mit $^5J_{XX'}$ = 0.5 Hz

und den Werten $^4J_{AX} = -2.$ und $^3J_{AX'} = 3.5$ Hz ein berechnetes Spektrum, das dem experimentellen weitgehend ähnlich war und somit eine eindeutige und gesicherte Zuordnung erlaubte.

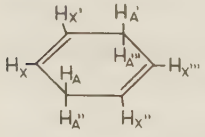
Auch diese numerische Analyse des Spektrums von (2a) hat bestätigt, daß gesicherte und vollständige Ergebnisse nur dann zu erwarten sind, wenn vor allem die sehr intensitätsschwachen Linien an den beiden Seiten der Hauptlinien – (Intensitäts-Verhältnis ca. 1 : 900) – in die iterative Rechnung einbezogen werden, was natürlich eine Registrierung des Spektrums mit maximaler Verstärkung voraussetzt. Diese Technik hat sich in diesem speziellen Fall und auch in den noch folgenden Analysen bewährt. In Abb. 9 sind die gedehnten NMR-Spektren von (2a) abgebildet und den theoretisch berechneten Spektren unter Verwendung einer Linienformfunktion, der "Lorentz-Funktion", zum Vergleich abgebildet.

Im experimentellen Spektrum sind zwei Linien zusätzlich erkennbar (mit → gekennzeichnet); trotzdem ist die Zuordnung und das Resultat, das in Tab. 6 gegeben ist, korrekt, wie es auch die vollständige Gesamtanalyse gezeigt hat. Als Ursache für diese Linien können apparative Faktoren wie z. B. Seitenbanden oder, was weniger wahrscheinlich ist, Verunreinigungen angeführt werden.

Damit der vollständige Datensatz der NMR-Parameter von (2) erhalten werden kann, untersuchten wir im Anschluß an die NMR-Analyse von (2a) auch das Gesamtspektrum von 1,4-Cyclohexadien, obwohl es als Übersichtsspektrum registriert, höchstens je drei Linien für die beiden chemisch äquivalenten Gruppen von vier Protonen zeigt und somit für eine numerische Auswertung eigentlich ungeeignet sein müßte. Das Spektrum von (2) ist ein extremes Beispiel für einen Fall von scheinbarer Einfachheit (deceptive simplicity), in dem sich die Gesamtintensität der Signale zu über 95% auf Banden konzentriert, die für die eindeutige, gesicherte Zuordnung wegen zu hoher Liniendichte ungeeignet sind. Die Hauptinformation wird, wie

es schon in geringerem Maße anhand des Spektrums von (2a) geschah, aus den sehr intensitätsschwachen Linien an den beiden Seiten der Hauptabsorptionslinien gewonnen.

Von den acht verschiedenen Kopplungskonstanten des Spinsystems $(A)_4(X)_4$ konnten fünf bereits dem Spektrum von (2a) entnommen werden. Da die geminale Kopplung zwischen den Methylenprotonen im Spektrum von 2 ebenso wie in (2a) nicht bestimmt werden kann, blieben somit nur die Kopplungen $^3J_{XX'}$ und $^4J_{XX''}$ zu ermitteln, für die ein möglicher Wert von $J_{XX'}=10\pm.2$ und $J_{XX''}$ $\pm$ 3 abgeschätzt wurde, (vgl. Abb. 8).

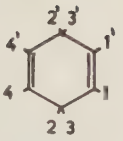


ν_A, ν_X, $J_{AA'}$, $J_{AA''}$, $J_{AA'''}$,
$J_{XX'}$, $J_{XX''}$, $J_{XX'''}$, J_{AX}, $J_{AX'}$

Abb. 8: Bezeichnung der Protonen und NMR-Parameter von 1,4-Cyclohexadien (2)

Bei den endgültigen iterativen Rechnungen behandelten wir das Spinsystem von (2) als $(A)_4(B)_4$ – und das von (2a) als $(A)_4(B)_2$-Fall, weil der Vergleich je zweier berechneter Spektren mit gleichen Datensätzen zum einen in der X-Näherung und zum anderen ohne diese Näherung für einige Linien Frequenzabweichungen zeigte, die maximal 0.03 Hz betrugen und damit etwas größer waren als die durchschnittlichen Abweichungen des Endergebnisses. Der Einfluß auf die NMR-Parameter war nicht signifikant, jedoch gelang es dadurch, den RMS-Fehler und die Standardabweichung der Parameter zu reduzieren.

Tab. 6 : Ergebnisse der NMR-Spektrenanalysen von [1,4-D_2]-1,4-Cyclohexadien (2a) und 1,4-Cyclohexadien (2) a)



Nummerierung der Protonen von (2)

	(2a)		(2)	
ν_1	258.958	(3)	259.724	(2)
ν_2	560.137	(3)	560.203	(4)
J_{11}	–		10.224	(3)
J_{22}	9.475	(4)	9.467	(3)
J_{12}	3.393	(5)	3.405	(4)
J_{21}	-2.069	(5)	-2.076	(3)
J_{23}	–		–	
$J_{3'2}$	7.992	(4)	7.994	(3)
J_{14}	–		1.670	(7)
$J_{4'1}$	0.476	(4)	0.450	(3)
RMS-Fehler :	0.0184		0.0144	
zugeordnete Übergänge :	70		63	

a) vgl. Fußnote zu Tab. 5

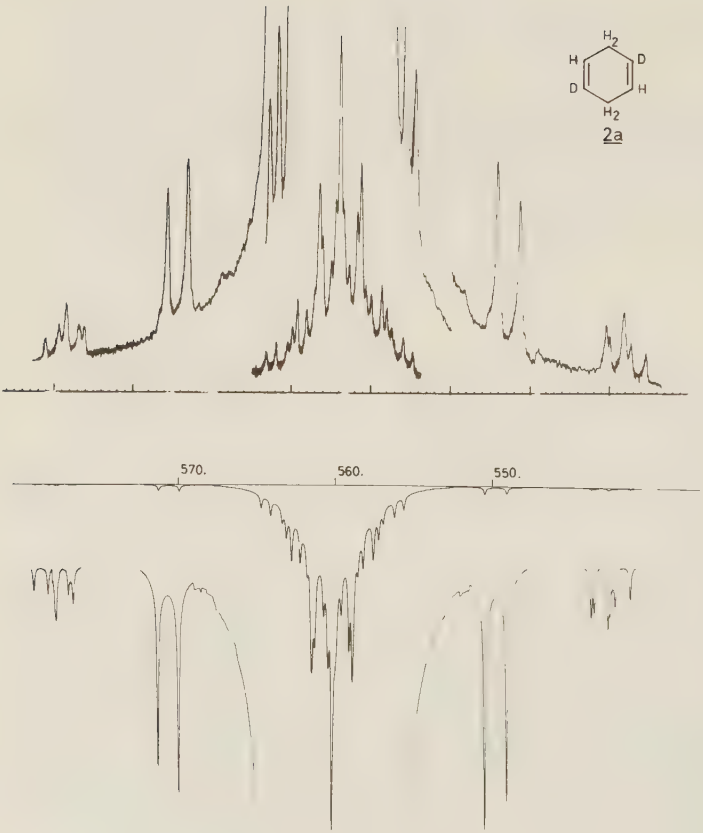


Abb. 9a : D-entkoppeltes und berechnetes Spektrum von [1.4-D_2]-1,4-Cyclohexadien (2a)

(Olefin-Protonen)

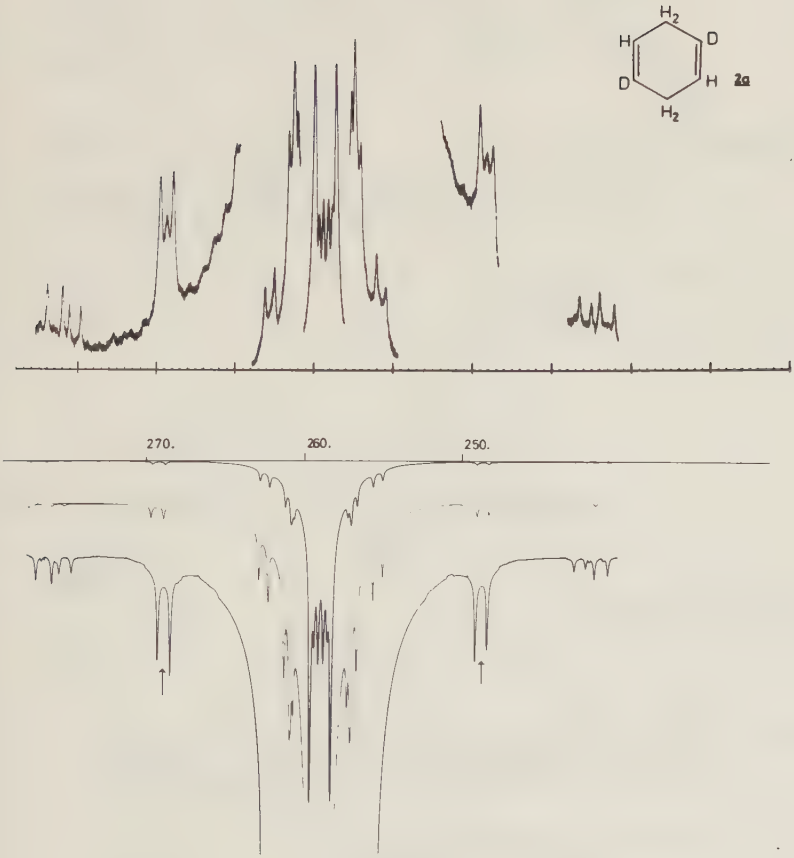


Abb. 9 b : D-entkoppeltes und berechnetes Spektrum von [1.4-D_2]-1,4-Cyclohexadien (2a)

(Methylenprotonen)

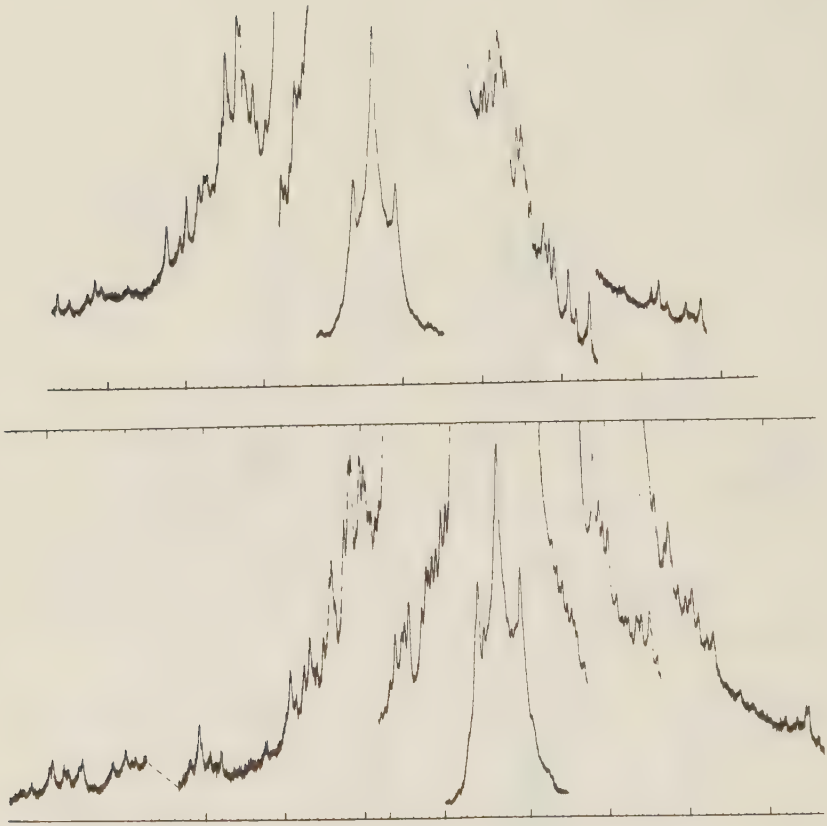


Abb. 10 : NMR-Spektrum von 1,4 Cyclohexadien (2) (oben Olefin- unten Methylenprotonen ; die übereinander gezeichneten Spuren sind bei hoher Verstärkung aufgenommen)

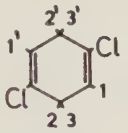
D. 2.1. 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien (18)

Die Klassifizierung des Spinsystems von 1,4-Dichlor-1,4-cyclohexadien (18) ist mit dem $(A)_4(X)_2$-Fall von [1.4-D_2]-1,4-Cyclohexadien (2a) (C_s-Symmetrie) identisch . Weitgehend ähnlich waren auch die NMR-Spektren beider Verbindungen, so daß die

Analysen analog durchgeführt wurden. Als Ausgangsparameter dienten hier die Kopplungskonstanten des 1,4-Cyclohexadiens, die nach der iterativen Anpassung die Ergebnisse von Tab. 7 ergeben haben.

Tab. 7 :

Ergebnisse der Spektrenanalyse von 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien (18) a)



Nummerierung der Protonen

ν_1	570.435	(3)
ν_2	299.699	(3)
$J_{11'}$	-0.014	(3)
$J_{22'}$	8.357	(5)
J_{12}	3.708	(4)
$J_{2'1}$	-1.585	(5)
J_{23}	—	
J_{32}	8.539	(5)
RMS-Fehler :	0.0136	
zugeordnete Übergänge :	46	

a) vgl. Fußnote von Tab. 5

18

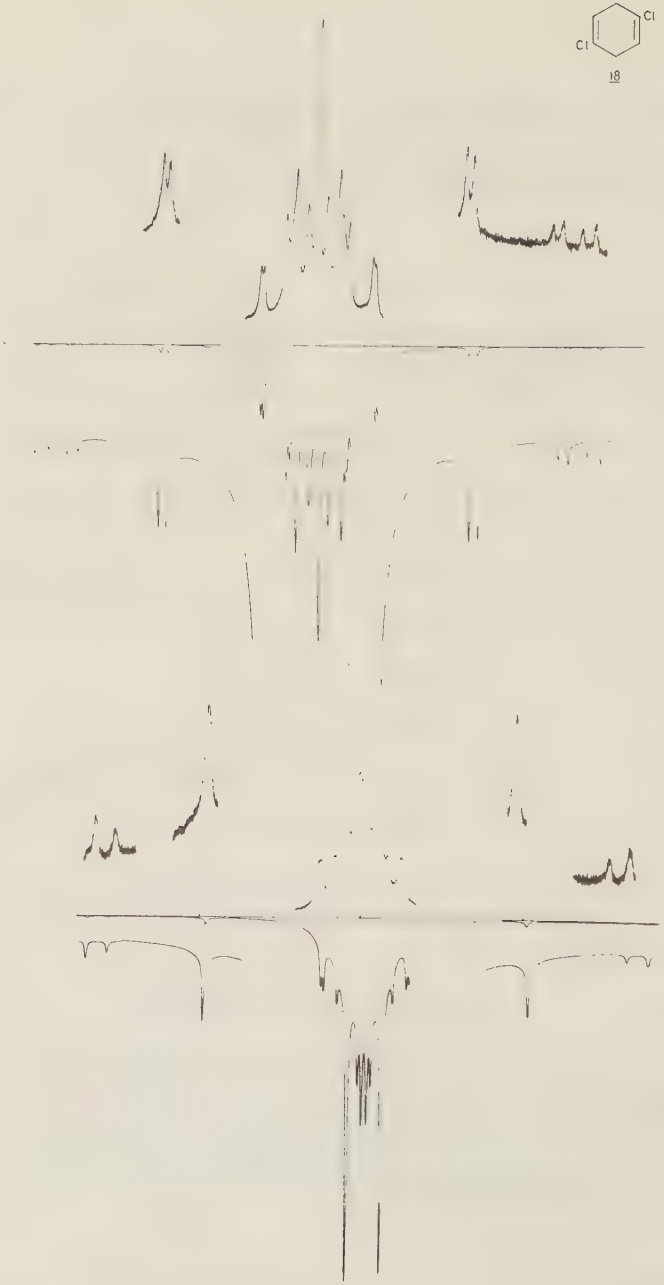


Abb. 11: Experimentelle und berechnete Spektren von 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien (18) (oben Olefin-, unten Methylenbereich)

D. 3. 1,3-Cyclohexadien (3)

Vom 1,3-Cyclohexadien liegt bisher eine Teilanalyse des Absorptionsbereiches der olefinischen Protonen vor [15]. Die Autoren haben dabei die CH_2-Protonen durch homonucleare Doppelresonanz entkoppelt und damit das gesamte Spinsystem auf ein einfaches AA'BB'-System reduziert, dessen Analyse vier der im ganzen elf verschiedenen Kopplungskonstanten ergab. Obwohl dadurch die numerische Analyse des Gesamtspektrums wesentlich vereinfacht werden sollte, war sie in diesem Stadium noch nicht möglich, und zwar, wie sich später herausstellte, hauptsächlich weil über die Kopplungen zwischen den Methylenprotonen keine zuverlässigen Ausgangsdaten zur Verfügung standen. Zwar brachte die Analyse des Spektrums von Benzocyclohexadien [15] einige Anhaltswerte, doch handelte es sich hier ebenfalls um eine Teilanalyse, die keinen vollständigen Datensatz lieferte. Deshalb haben wir auch in diesem Fall wieder zuerst deuterierte Cyclohexadiene NMR-spektroskopisch untersucht, und zwar die zwei Isotopisomeren [1.2.3-D_3]-1,3-Cyclohexadien (3d) und [1.2.6.6'-D_4]-1,3-Cyclohexadien (3c), deren Spektren-Analyse (AA'BB'X/ABX_2-Spinsystem) fünf weitere unbekannte Kopplungskonstanten erbrachte.

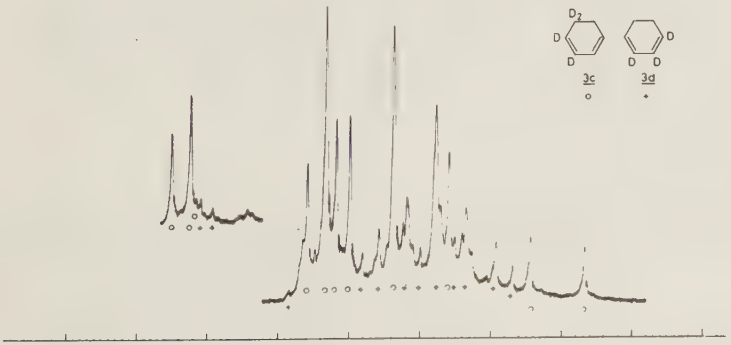


Abb. 12 : D-entkoppeltes Spektrum von [1.2.6.6'-D_4]-1,3-Cyclohexadien (3c) und [1.2.3-D_3]-1,3-Cyclohexadien (3d) (die mit "o" und "+" markierten Linien gehören zu (3c) bzw. (3d)

Für die Auswertung des Gesamtspektrums von (3) bestand demnach noch das Problem, zwei verschiedene Kopplungskonstanten, die geminale Kopplung der Methylenprotonen und eine über fünf Bindungen reichende Fernkopplung zu ermitteln.
Der Vergleich von verschiedenen theoretisch berechneten Spektren, denen bis auf die geminale Kopplung ein identischer Datensatz zugrunde lag, zeigte zwar eine Abhängigkeit des Spektrums von diesem Wert, sofern die Rechnung hier als $(A)_2(B)_2(C)_4^*$-Fall durchgeführt wird, doch konnte man bei einer Veränderung von J_{gem} um 6 Hz nur eine Frequenzverschiebung von 0,03-0,04 Hz für einige sehr intensitätsschwache Linien beobachten. Diese unempfindliche Abhängigkeit der Linien von J_{gem} erlaubte daher keine genaue Bestimmung dieser Kopplungskonstanten, obwohl das Spektrum von guter Qualität war und sehr scharfe Linien zeigte(Halbwertsbreite $\leq$0,1 Hz). Ein weiteres Problem bei der Spektrenanalyse von (3) und seinen Halogenderivaten bleibt noch darin bestehen, daß die Zuordnung der Kopplungskonstanten $J_{33'}$ und $J_{4'3}$ (vgl. Tab. 7) aus dem Spektrum nicht eindeutig zu entnehmen ist. Beide Möglichkeiten ergaben bei der iterativen Rechnung die gleichen Standardabweichungen der einzelnen Daten und auch den gleichen RMS-Fehler. In Tab. 8 sind die Ergebnisse unter der Annahme zusammengestellt, daß die "cis"-Kopplungskonstante $J_{33'}$, bei der die Protonen axial-äquatorial zueinander stehen, kleiner ist als der Mittelwert von J_{aa} und J_{ee}, der "trans"-Kopplungskonstanten $J_{4'3}$.

---

* vgl. Fußnote S. 30

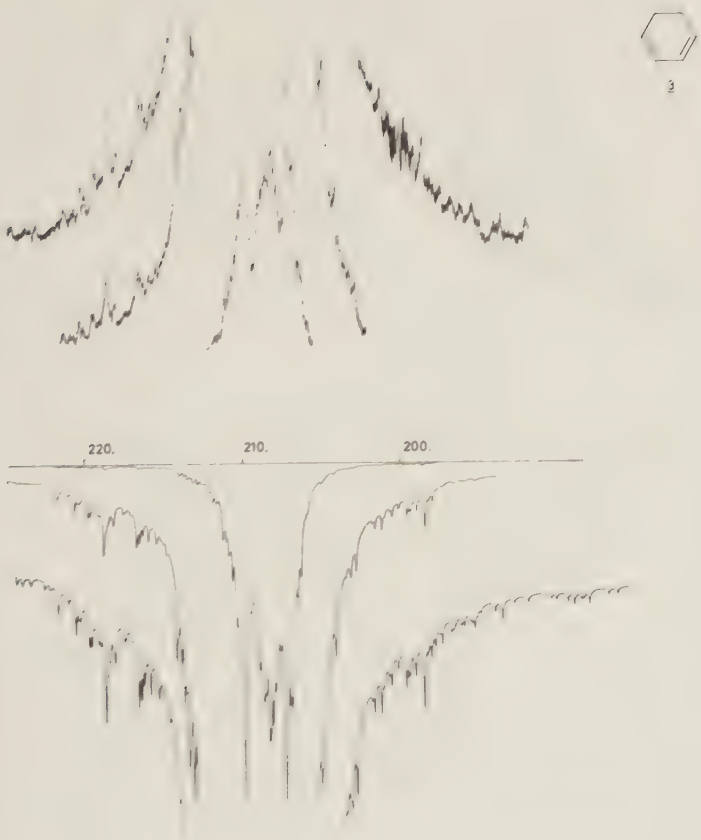


Abb. 13 : Experimentelles und berechnetes Spektrum von 1,3-Cyclohexadien (3)

(Methylenprotonen)

Abb. 14 : Experimentelles und berechnetes Spektrum von 1,3-Cyclohexadien (3)

(Olefinprotonen)

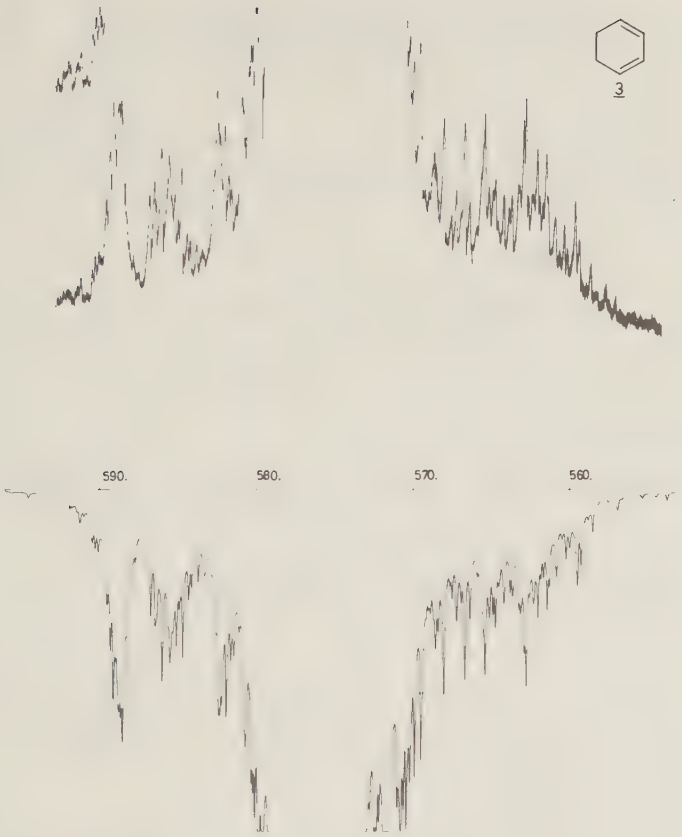
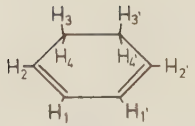


Abb. 15 : Experimentelles und berechnetes Spektrum von 1,3-Cyclohexadien (3)

(Olefinprotonen 3-fach verstärkt)

Tab. 8 : Ergebnisse der NMR-Spektrenanalysen von [1, 2, 6, 6'-D_4]-1, 3-Cyclohexadien (3c), [1, 2, 3-D_3]-1, 3-Cyclohexadien (3d) und 1, 3-Cyclohexadien (3) a)



Bezeichnung der Protonen von (3)

	(3)	(3c)	(3d)
ν_1	581,086 (4)	580,427 (7)	–
ν_2	570,268 (2)	569,686 (7)	569,635 (5)
ν_3	208,621 (3)	208,30	208,321 (7)
$J_{11'}$	5,126 (6)	–	–
$J_{22'}$	1,080 (6)	–	–
$J_{33'}$	8,738 (5) b)		8,748 (17)
J_{12}	9,609 (3)	9,657 (6)	–
$J_{2'1}$	0,993 (2)	–	–
J_{13}	-1,967 (5)	-1,969 (7)	–
$J_{3'1}$	0,454 (5)	–	–
J_{23}	4,462 (4)	4,471 (7)	4,476 (22)
$J_{3'2}$	-0,325 (4)	–	-0,336 (21)
J_{34}	–	–	–
$J_{4'3}$	10,965 (5) b)	–	10,952 (25)
RMS-Fehler :	0,0095	0,0058	0,0112
zugeordnete Übergänge :	98	10	15

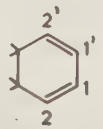
a) vgl. Fußnote zu Tab. 5

b) Zuordnung : $J_{33'} = J_{cis} = (J_{ae} + J_{ae})/2$, $J_{4'3} = J_{tr} = (J_{aa} + J_{ee})/2$

D. 3.1. 5,5'6,6'-Tetramethyl-cyclohexadien (6) und [7.7!8.8'9.9'10.10'-D_8]-Dispiro[2.0.2.4]decadien-7,9 (7)

Die beiden Verbindungen (6) und (7) zeigen —vorausgesetzt, daß die Deuterium-Kerne von (7) entkoppelt werden— bei 100 MHz einen AA'BB'-Spektrentyp, der vielfach systematisch untersucht wurde[39]. Bei solchen AA'BB'-Spektren begegnet man ähnlich wie bei den erwähnten AA'BB'CC'-Spektren häufig der Schwierigkeit, die Werte für $J_{AA'}$ und $J_{BB'}$ einzeln zu bestimmen, weil dem Spektrum als effektive Parameter die Summe und die Differenzbeträge dieser Kopplungswerte zugrunde liegen aber die Summe oft nur von äußerst schwachen Linien bestimmt wird, und zwar in besonders starkem Ausmaß, wenn die Differenz $J_{AA'}-J_{BB'}$ sehr klein ist. Beträgt die Differenz genau 0.0 Hz, dann ist es prinzipiell unmöglich, diese Summe $J_{AA'}+J_{BB'}$ zu ermitteln.
In den beiden AA'BB'-Spektren von (6) und (7) unterscheiden sich diese Werte jedoch genügend, so daß es hier gelang, den vollständigen Datensatz von zwei chemischen Verschiebungen und vier Kopplungskonstanten zu erhalten.

Tab. 9: Ergebnisse der NMR-Spektrenanalysen von 5,5' 6 ,6'-Tetramethyl-1,3-Cyclohexadien (6) und Dispiro-[2.0.2.4]-decadien (7,9) (7) a)



Bezeichnung der Protonen

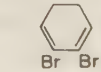
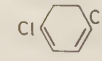
	(6)		(7) b)
ν_1	566.323	(6)	582.05
ν_2	530.482	(7)	504.84
J_{11}	5.079	(11)	5.314
J_{22}	0.891	(9)	0.837
J_{12}	9.454	(12)	9.264
$J_{2'1}$	1.047	(10)	1.049
RMS-Fehler :	0.0145		0.034
zugeordnete Übergänge :	17		24

a) vgl. Fußnote zu Tab. 5 ; b) NMR-Daten des undeuterierten Kohlenwasserstoffs : vgl. Lit.98)

D. 3.2. Halogen-1,3-Cyclohexadiene

Die spektroskopischen Untersuchungen am 1,3-Cyclohexadiensystem haben wir auch auf sechs verschiedene Halogenide mit 1,3-Cyclohexadien-Grundgerüst ausgedehnt. Im einzelnen werteten wir dabei die 100 MHz-NMR-Spektren folgender Verbindungen mit den aufgeführten Spinsystemen und effektiven Symmetrien rechnerisch aus, wobei die Klassifizierung aufgrund abgeschätzter Werte für das Verhältnis $J/(\nu_i - \nu_j)$ vorgenommen wurde.

Tab. 10: Symmetrie- und Kernspinklassifizierung der untersuchten Halogen-1,3-Cyclohexadiene

12	C_s	ABXX'YY'
14	C_s	ABCXX'YY'
13	C_s	"
15	C_s	"
 17	C_{2v}	AA'A"A"'XX'
 19	C_{2v}	"

Entsprechend den zwei verschiedenen Kernspinsymmetrien in den genannten Halogenverbindungen hat man es auch mit nur zwei sich prinzipiell unterscheidenden Spinsystemen zu tun ($(A)_4(X)_2$ und ABC XX'YY').

Die $(A)_4(X)_2$-Spektren der Substanzen (17) und (19) 2,3-Dibrom- sowie 1,4-Dichlor-1,3-cyclohexadien werden durch zwei verschiedene chemische Verschiebungen und fünf Kopplungskonstanten bestimmt. Nur die geminale Kopplung zwischen den Methylenprotonen läßt sich nicht ermitteln, wie auch schon die Spektren-Analyse des 1,4-Dichlor-1,4-cyclohexadiens mit $(A)_4(X)_2$-Klassifizierung zeigte.

Da ein vollständiger Datensatz von Kopplungskonstanten des 1,3-Cyclohexadiens (3) jetzt zur Verfügung stand, sollte die Analyse der Spektren sämtlicher Halogen-1,3-Cyclohexadiene wesentlich erleichtert sein. Es ergaben sich nur im Falle des 1,4-Dichlor-1,3-Cyclohexadiens aufgrund der Zahlwerte der Kopplungskonstanten und der scheinbaren Einfachheit des Spektrums (vgl. Abb. 16) – ähnlich wie beim 1,4-Cyclohexadien-besondere Schwierigkeiten. Das hat in diesem Fall dazu geführt, daß trotz Ausnutzung aller apparativer Möglichkeiten bei der Spektrenaufnahme, die Qualität des Spektrums es nur erlaubte, die Kopplungskonstanten mit relativ großen Standardabweichungen zu bestimmen

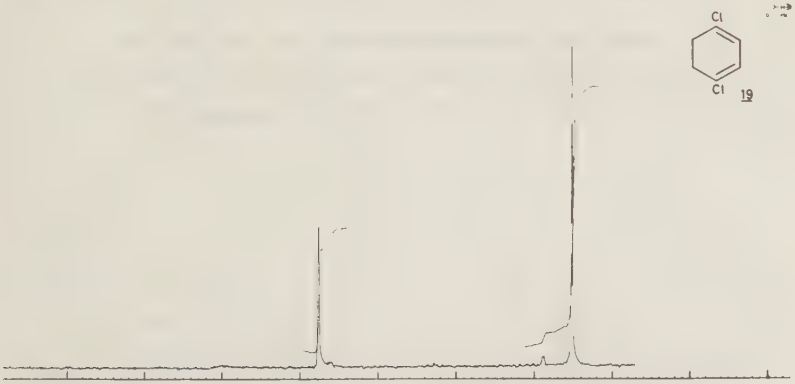


Abb. 16 : 100 MHz-NMR-Spektren von 1,4-Dichlor-1,3-Cyclohexadien (19)

(1000 Hz - Dehnung)

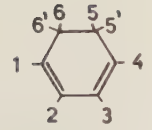
Die Verbindungen (12), (13) und (14) (vgl. Tab. 10) mit den Spinsystemen AB(C)XX'YY' haben für die Methylenprotonen ein Teilspektrum, das sich als Überlagerung von vier bzw. sechs aa'bb'-Subspektren entsprechend der F_z-Werte (Summe der magnetischen Quantenzahlen [32] der übrigen Olefinprotonen) auffassen läßt.

In diesen aa'bb'-Subspektren erwartet man für die Kopplungskonstanten $J_{aa'}$ und $J_{bb'}$ (Jgeminal) ungefähr gleiche Beträge, wodurch die Bestimmung der einzelnen Kopplungskonstanten hier im Gegensatz zum AA'BB'-Spektrum von 5,5'6,6'-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien sehr erschwert wird.

Im Falle des 1-Brom-1,3-cyclohexadiens (14) gestattet sowohl die gute Spektrenqualität als auch die relativ große Differenz von $^2J_{AA'} - {}^2J_{BB'} \approx 0,5$ Hz eine zweifelsfreie Messung dieser geminalen Kopplungskonstanten, dagegen war das für die anderen Verbindungen nicht möglich ; stattdessen konnten dort nur die Differenzbeträge $J_{aa'} - J_{bb'}$ ermittelt werden, nicht aber die Summe $J_{aa'} + J_{bb'}$.

In den folgenden Tabellen und Abbildungen sind die Daten der Spektrenanalysen zusammengestellt und die 100 MHz-NMR-Spektren der Verbindungen (12), (14) und (17) abgebildet.

Tab. 11: Ergebnisse der Spektrenanalysen von (12) (13) (14) und (15)
Spinsystem : AB(C)XX'YY' a)



Bezeichnung der Protonen

	(12)[c]	(13)	(14)	(15)[b]
ν_1	571.761	563.68 (2)	569.91 (2)	573. (1)
ν_2	591.746	574.60 (4)	567.51 (2)	584. (1)
ν_3	–	591.22 (2)	614.52 (1)	
ν_4	–	–	–	592. (1)
ν_5	268.30	242.53 (4)	255.345 (5)	
ν_6	225.80	227.13 (3)	224.350 (4)	
J_{12}	9.67	9.48 (3)	9.41 (1)	
J_{13}	–	0.65 (5)	0.66 (2)	
J_{15}	-0.23	-0.56 (4)	-0.32 (1)	
J_{16}	4.45	4.42 (4)	4.40 (1)	
J_{23}	–	5.74 (7)	5.69 (2)	
J_{25}	0.23	0.39 (3)	0.51 (1)	
J_{26}	-1.94	-1.92 (4)	-1.90 (1)	
J_{35}	–	-1.56 (5)	-1.64 (1)	
J_{36}	–	0.40 (4)	0.40 (1)	
J_{55}	-17.74	–	$J_{55}-J_{66}=\|0.1\|$	
J_{56}	8.89	9.0 d)	9.37 (1)	
$J_{6'5}$	10.52	10.6	10.64 (1)	
J_{66}	-17.14	–	–	
RMS-Fehler :	0.020	0.0335	0.0164	
zugeordnete Übergänge :	76	34	77	

a) vgl. Fußnote Tab. 5

b) Die Analyse des Spektrums von (15) ist noch nicht abgeschlossen; es werden hier nur die chemischen Verschiebungen aufgeführt.

c) Standardabweichungen für sämtliche Werte beträgt (0.01)

d) Angenommener Wert : die zugeordneten Linien sind unabhängig von J_{56} und $J_{6'5}$, deshalb konvergierte die Rechnung nur, wenn beide Parameter Konstanten sind.

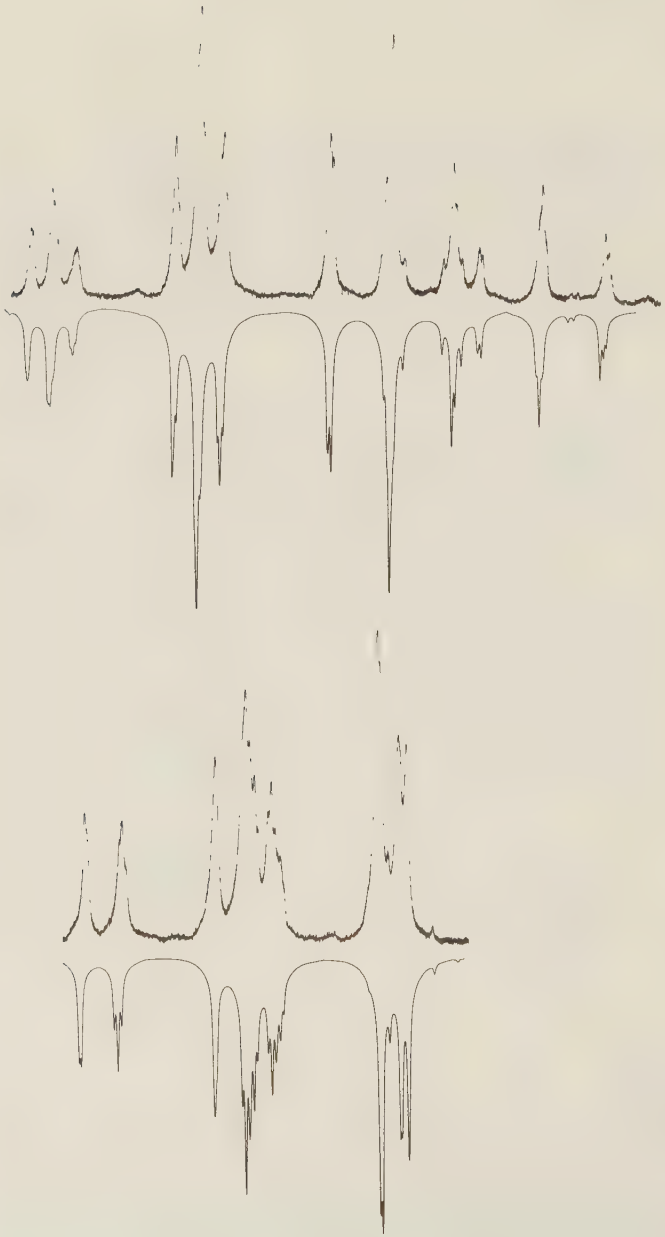


Abb. 17 : Experimentelles und berechnetes Spektrum von (12)
(oben : Olefin , unten : CH_2-Protonen H_5 , $H_{5'}$)

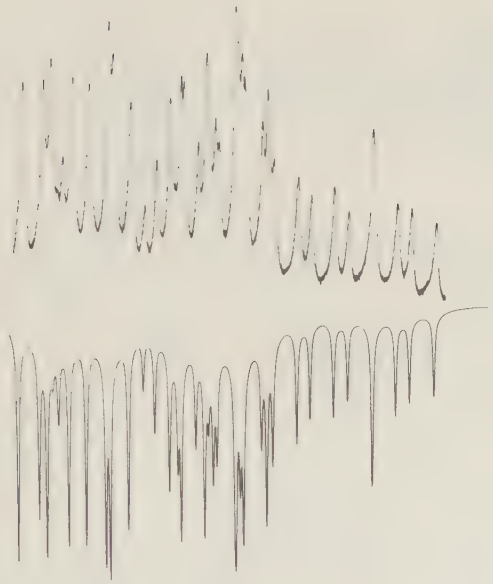


Abb. 18 : Experimentelles und berechnetes Spektrum von (12) (CH_2-Protonen H_6, $H_{6'}$)

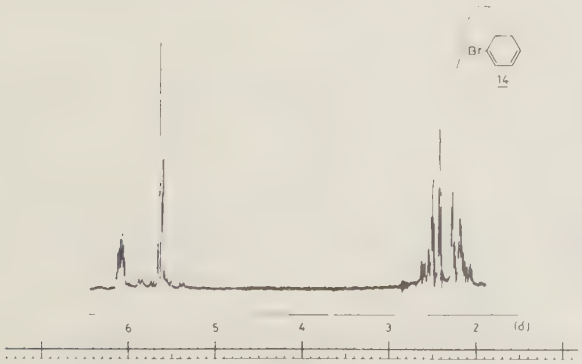
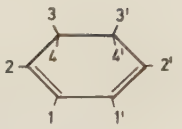


Abb. 19 : 100 MHz-NMR-Spektrum von 1-Brom-1,3-Cyclohexadien (14) (Dehnung : 1000 Hz)

Tab. 12 : Ergebnisse der Spektren-Analysen von 2,3-Di-Brom-1,3-Cyclohexadien (17) und 1,4-Dichlor-1,3-Cyclohexadien (19) a)



Bezeichnung der Protonen

	(17)[b]	(19)
ν_1	—	583,77
ν_2	-115,047 (3)	—
ν_3	-536,228 (3)	257,57
J_{11}	—	5,70 (3)
J_{22}	0,433 (5)	—
J_{33}	8,162 (10)	9,11 (7)
J_{13}	—	
$J_{3'1}$	—	$J_{13} + J_{3'1} = -1,11$ (5)
J_{23}	4,927 (4)	—
$J_{3'2}$	-0,089 (5)	—
J_{34}	—	—
$J_{4'3}$	10,906 (10)	9,76 (7)
RMS-Fehler :	0,012	0,07
zugeordnete Übergänge :	58	15

a) vgl. Fußnote von Tab. 5

b) Bei (17) diente Benzol als innerer Standard

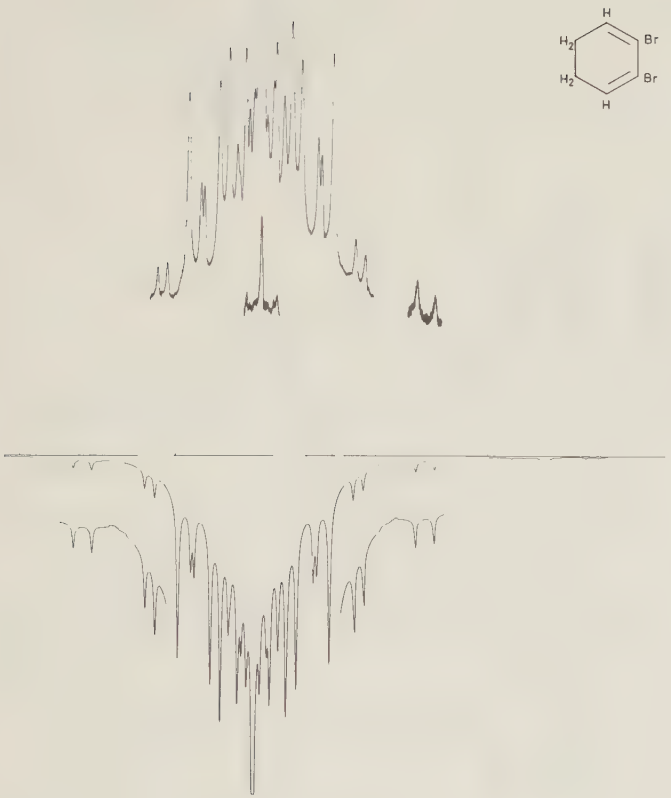


Abb. 20 : Experimentelles und berechnetes Spektrum von 2,3-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (17)

(Olefinprotonen)

Abb. 21 : Experimentelles und berechnetes Spektrum von 2,3-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (17)

(Methylenprotonen)

D. 4. 2-Bicyclo[4.2.0]hepten (4)

Das 100 MHz-NMR-Spektrum von (4) (Abb. 22) läßt sich grob in fünf Liniengruppen einteilen (a, b, c, d, und e),

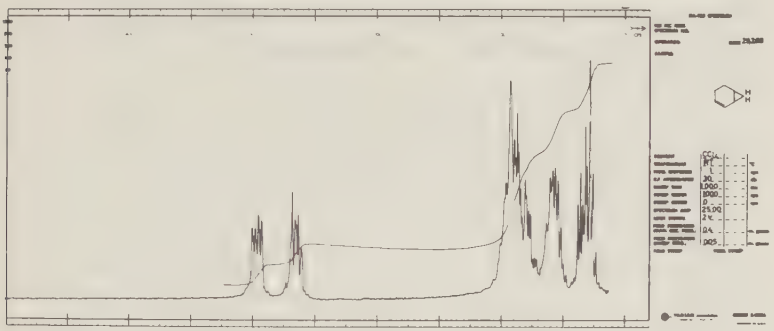
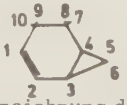


Abb. 22 : 100 MHz-NMR-Spektrum von 2-Bicyclo[4.1.0]-hepten (4) (1000 Hz-Dehnung)

die sich mithilfe veröffentlichter NMR-Datensammlungen vorläufig den zehn verschiedenen Protonen von (4) in folgender Weise zuordnen lassen :

Tab. 13 : Zuordnung der Protonen zu den Signalgruppen des NMR-Spektrums von (4)



Bezeichnung der Protonen von (4)

Liniengruppe	Schwerpunkt-Lage der Bandenfruppe [δ]	Protonen
a	5.95	H_1, H_2
b	5.30	
c	1.85	H_7, H_8, H_9, H_{10}
d	1.15	H_3, H_4
e	0.65	H_5, H_6

2-Bicyclo[4.1.0]hepten (4) enthält – wie auch Cyclohexen (1) – zehn Protonen, deren rechnerische Behandlung jedoch keine Symmetriefaktorisierung ermöglicht, weil in (4) weder chemische noch magnetische Äquivalenz vorhanden ist. Stattdessen müssen die Kerne als allgemeines ABCDEFGHXY-System behandelt werden. Der Speicherplatzbedarf im elektronischen Rechner übersteigt hier bei weitem die gegebenen Möglichkeiten, so daß es auch im Fall des Bicycloheptens notwendig war, die Parameter ausschließlich aus deuterierten Isotopisomeren zu ermitteln. Dazu wurden die drei Bicycloheptene (4a), (4b) und (4c) (vgl. Abb. 2) synthetisiert und untersucht, sowie außerdem ein Gemisch, das aus mehreren unterschiedlich deuterierten Isotopomeren von (4) besteht und hier als (4d) bezeichnet wird. Die prozentuale Zusammensetzung dieser Komponenten ist aus der folgenden Tab. 14 ersichtlich (vgl. dazu Abb. 34 und 35).

Tab. 14: Zusammensetzung des Isotopomerengemisches (4d)

Summenformel	Molenbruch (%)	Zahl der Isomeren
$C_7H_4D_6$	40.	1
$C_7H_5D_5$	40.	6
$C_7H_6D_4$	17.	15
$C_7H_7D_3$		
$C_7H_8D_2$	3.	42
$C_7H_9D_1$		
C_7H_{10}		

Für das NMR-Spektrum dieses Gemisches mit seinen zahlreichen verschieden Komponenten werden nur die Isotopomeren mit den Summenformeln $C_7H_4D_6$ und $C_7H_5D_5$ von Bedeutung sein.

Die Signale der restlichen Verbindungen werden nicht stören, weil die isotopomeren Bicycloheptene mit der Summenformel $C_7H_6D_4$ zusammen nur 17% ausmachen und sich darüberhinaus auf 15 verschiedene Isomere mit unterschiedlichen NMR-Spektren verteilen. Da diese Substanzen außerdem eine größere Anzahl von Protonen haben, wird die gesamte Linienintensität durch das kompliziertere Aufspaltungsmuster als bei den Isomeren $C_7H_5D_5$ auf einen größeren Bereich verteilt, so daß sie nahezu im Untergrundrauschen verschwindet. Die nur zu 3% vorliegenden restlichen 42 Isomeren werden demnach das Spektrum noch weitaus weniger beeinflussen.

Neben den im Spektrum dominierenden Absorptionssignalen des Isomeren $C_7H_4D_6$ beobachtet man daher sechs verschiedene Spektren der $C_7H_5D_5$-Isomeren, für die in Abb. 23 die Konstitutionsformel und Kernspinsysteme aufgeführt sind.

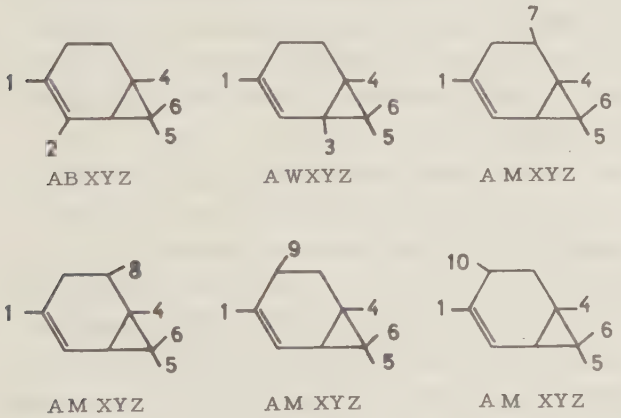


Abb. 23 : Konstitutionsformel und Kernspinklassifizierung von sechs isomeren $C_7H_5D_5$-2-Bicyclo[4.1.0]heptenen

Die Kopplungskonstanten J_{AM} und J_{XM} der Verbindungen I bis VI ließen sich direkt aus den Linienbeständen im A- und M-Teil des Spektrums ablesen (Analyse 1. Ordnung). Dagegen wurde der Absorptionsbereich der drei stärker gekoppelten Cyclopropylprotonen hier nicht weiter berücksichtigt, weil die Überlagerung der Einzelspektren zu unübersichtlich ist und keine gesicherte Zuordnung erlaubte. Außerdem sind die Kopplungskonstanten dieser Cyclopropylprotonen untereinander durch die Analyse der Spektren von (4a) und (4b) leichter erhältlich.

Besonders von (3.6-D_2)-2-Bicyclo[4.1.0]hepten (4c) erwarteten wir umfangreiches Datenmaterial an NMR-Parametern, da die zwei Deuteriumatome das gesamte Spinsystem von (4) so in zwei Systeme unterteilen, daß diese getrennt untersucht werden können, weil zwischen ihnen die X-Näherung gerechtfertigt ist. Das Kernspinsystem der Cyclopropan- und des Olefinprotons (ABCX) zeigt ein einfaches Kopplungsschema im Spektrum und erlaubte die problemlose Bestimmung der Parameter. Jedoch ist die NMR-Analyse der sehr stark gekoppelten CH_2-Protonen noch nicht vollständig abgeschlossen. Dafür lassen sich vor allem zwei Gründe anführen, und zwar erschienen die Spektren weniger gut aufgelöst, weil zum einen vermutlich einige geringfügige Fernkopplungen vorhanden sind und zum anderen die Entkopplung der Deuteriumkerne hier Probleme aufwarf. Die Ursache hierfür lag darin, daß der benutzte Entkopplungssender eine diskrete Frequenz einstrahlt, aber die Deuteriumabsorptionen durch die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen sich über einen Frequenzbereich von ca. $(\nu_{H_1} - \nu_{H_4})/6 \approx 70$ Hz erstrecken. Auch bei größtmöglicher Senderintensität gelang es nicht immer, eine vollständige Entkopplung zu erreichen. Von (4c) wurden in einer früheren

Arbeit Ergebnisse einer Spektrenanalyse gewonnen [40], die zusammen mit den erhaltenen Daten von (4b) und den Resultaten der numerischen Auswertung der Spektren von (4d) (Spektren 1. Ordnung) in Tab. 14 zusammengefaßt werden.

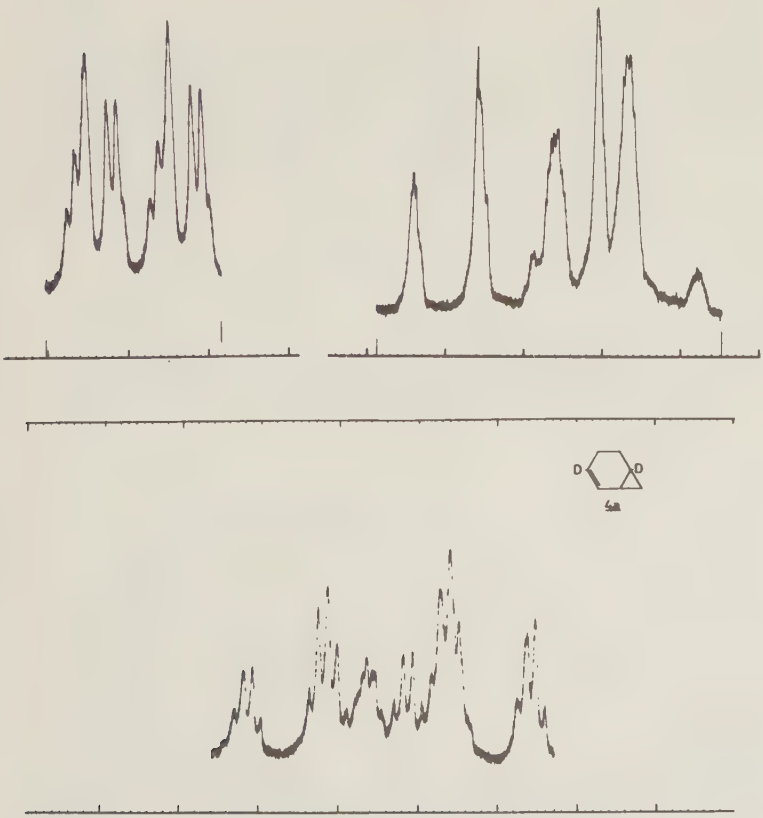
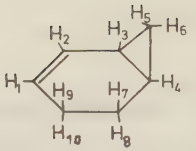


Abb. 24 : D-entkopplte Spektren von [3.6-D_2]-2-Bicyclo[4.1.0]-hepten (4a)
(oben : Olefin- und Cyclopropylprotonen H_2, H_4 und H_5
unten : Methinprotonen H_2 und H_3)



Tab. 15 : Ergebnisse der Spektrenanalysen von 2-Bicyclo[4.1.0]hepten (4)[a)c)]

	Bezeichnung der Protonen von (4)			
	(4c)[b)]	(4a)	(4b)	(4d)
ν_1	—	—	184.64	—
ν_2	126.06	126.19	—	—
ν_3	612.89	612.83	—	—
ν_4	—	—	604.13	—
ν_5	664.41	663.23	664.16	—
ν_6	656.24	656.74	656.86	—
J_{12}	10.17	—	—	—
J_{19}	—	—	—	2.2
J_{110}	—	—	—	6.7
J_{23}	—	5.50	—	—
J_{34}	8.4	—	—	—
J_{35}	(8.2)	4.14	—	—
J_{36}	—	8.32	—	—
J_{45}	—	—	5.712	—
J_{46}	8.4	—	8.264	—
J_{47}	—	—	—	3.5
J_{48}	—	—	—	1.9
J_{410}	—	—	—	1.4
J_{56}	-4.5	-4.29	-4.32	—
RMS-Fehler :		0.016	0.004	
zugeordnete Übergänge :		22	22	

a) Alle Angaben in Hz, chemische Verschiebungen relativ zu Benzol.

b) Die Daten von (4c) wurden einer früheren Arbeit entnommen [40]; die durchschnittlichen Standardabweichungen betrugen hier 0.1 für die Kopplungskonstanten und .05 für die chemischen Verschiebungen.

c) Die Kopplungskonsten J_{14}, J_{15}, J_{16}, J_{57}, J_{58}, J_{59}, J_{510}, J_{67}, J_{68}, J_{69}, J_{610} sind absolut nicht größer als 0.2.

D. 5. H-NMR-Spektren in flüssig kristalliner Phase

Unsere Untersuchungen in flüssig kristallinen (nematischen) Lösungsmitteln [41] verfolgten ursprünglich das Ziel, das Spektrum des 1,3-Butadiens aufzunehmen, und numerisch zu analysieren. Außerdem sollten die Kopplungskonstanten ausgewertet werden, um daraus eine entsprechende Anzahl von relativen inneren Koordinaten der Protonen abzuleiten. Dazu war es erforderlich, die rechnerische Behandlung mithilfe von Rechenprogrammen für elektronische Rechner vorzubereiten. Als jedoch diese Arbeiten abgeschlossen waren, aber die endgültige Bestimmung der NMR-Parameter noch ausstand, legten Castellano und Mitarb. [19] eine vollständige Spektrenanalyse mit Auswertung der Daten im Hinblick auf die Geometrie des Butadiens vor.
Die Bearbeitung des von uns aufgenommenen Spektrums (Abb. 27) wurde daraufhin abgebrochen und stattdessen mit Messungen am 1,3-Cyclohexadien und 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien fortgefahren.

D. 5.1 1,3-Cyclohexadien (3)

Das Spektrum des 1,3-Cyclohexadiens (3) zeigt besonders deutlich die großen Unterschiede zwischen einer Messung in nematischer Phase und der herkömmlichen NMR-Spektroskopie. Da die Differenzen der chemischen Verschiebungen in erster Näherung bei beiden Spektrentypen gleich sind, aber die Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten außerordentlich große Werte haben, wird verständlich, daß man es hier mit Spektren höherer Ordnung zu tun hat (Abb. 25). Auch die Messung bei 220 MHz hat daran nichts geändert, da diese Feldverstärkung gegenüber einer Messung bei 100 MHz noch zu gering ist, um ein Spektrum erster Ordnung zu erzeugen. Das 220 MHz-NMR-Gerät mit supranleitenden Magneten wurde deshalb be-

nutzt , weil hier im Gegensatz zu den herkömmlichen Spektrometern die Feldrichtung parallel zum Probenröhrchen verläuft und die zum Magnetfeld gleichgerichtete Orientierung des Moleküls im Lösungsmittel durch die rasche Rotation der Probe nicht beeinflußt wird [41]. Man erreicht so eine wesentlich höhere Auflösung der Linien.

Die Analyse des Spektrums von (3) wurde damit begonnen, daß zunächst eine Anzahl von Testspektren berechnet wurden, um die Wirkung der einzelnen Kopplungskonstanten besonders auf die charakteristischen Linien im Spektrum kennenzulernen.

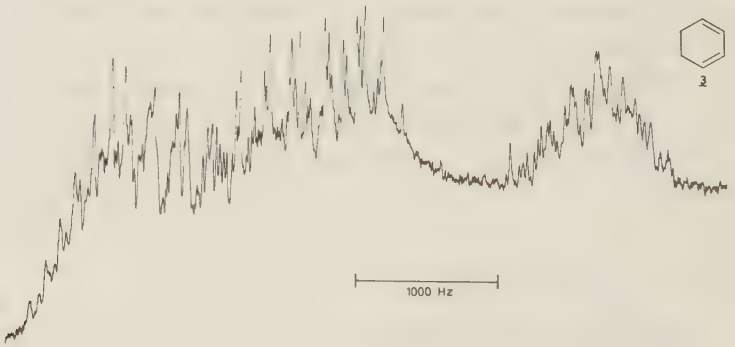


Abb. 25 : 220-MHz-Spektrum von 1,3-Cyclohexadien in flüssig kristalliner Phase.

Dabei lagen der Berechnung der benötigten Kopplungskonstanten D_{ij} einerseits die Protonenabstände zugrunde, wie sie die Elektronenbeugungsmessungen ergeben hatten, andererseits wurden jeweils frei gewählte Komponenten des Orientierungstensors in die Rechnung eingesetzt.

Der Orientierungstensor gibt das Ausmaß der Orientierung des

Moleküls relativ zum Lösungsmittel an. Hat das untersuchte Molekül keine Spiegelebene als Symmetrieelement, dann muß der maximale Satz von fünf unabhängigen Komponenten berücksichtigt werden [41].

Im hier vorliegenden Fall reichen zwei Werte aus, die Orientierung zu beschreiben, weil die effektive Kernspinsymmetrie (C_{2v}) zwei zueinander senkrechte Ebenen hat. Über die Größe dieser Tensorkomponenten kann man jedoch nur sehr grobe Abschätzungen vornehmen, so daß es für die Berechnung der Spektren notwendig ist, sie systematisch in einem vorgegebenen Bereich zu variieren. Für zwei Parameter ist diese Variation noch möglich, sie ist aber schon bei drei Parametern schwierig und für den vollständigen Satz von fünf nicht mehr durchführbar, weil die Zahl der Kombinationen zu groß ist. In der Literatur wurde daher bisher auch noch nie von einer Spektrenanalyse eines Moleküls ohne Symmetrie berichtet [42].

Obwohl wir die beiden Orientierungsgrößen systematisch veränderten und dabei zahlreiche Kombinationen für die Berechnung von Spektren benutzten, war es nicht möglich, eine befriedigende Übereinstimmung von beobachtetem und berechnetem Spektrum zu erreichen. In den meisten Spektren fiel die im Spektrum dominierende geminale Kopplung relativ zu den restlichen Werten zu klein aus. Hieraus folgern wir, daß die benutzten Kernabstände jedenfalls in der nematischen Phase die Wirklichkeit nicht gut beschreiben können.

Es wurde daher nach neuen Parametern für die Protonenanordnung gesucht und bei konstant gehaltenen Orientierungsgrößen systematisch vor allem der Diederwinkel der Doppelbindungen und der H-C-H-Winkel der CH_2-Gruppen verändert. Dabei stellte sich heraus, daß sowohl die Verkleinerung dieses Winkels, als auch die des

Diederwinkels geeignet war , die Abweichungen zwischen beobachtetem und berechnetem Spektrum zu verringern. Die begonnene iterative systematische Anpassung des berechneten Spektrums war jedoch nicht erfolgreich zuende zu führen. Ein Hauptgrund bestand darin, daß die Anzahl der berechneten Linien über 1000 beträgt, aber nur 100 Linien experimentell zu beobachten sind, die daher fast ausnahmslos eine Überlagerung zahlreicher Einzellinien darstellen, womit auch die sehr große Halbwertsbreite von teilweise 25 Hz verständlich wird. Für die exakte Iteration muß aber die Spektrenqualität noch wesentlich gesteigert werden, damit eine größere Anzahl von Einzellinien zugeordnet werden kann.

D. 5.2. 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien (18)

Für dieses Molekül benötigt man zur Beschreibung der Orientierung drei unabhängige Tensorkomponenten. Weil aber eine systematische Variation von drei Parametern hier im Gegensatz zu (3), wo nur zwei Orientierungsgrößen zu berücksichtigen waren, so sehr viele verschiedene Möglichkeiten bietet, hat sich dieser Weg als wenig brauchbar erwiesen. Stattdessen gingen wir so vor, wie bei einer herkömmlichen Spektreninterpretation : Die Kopplungskonstanten der ersten Testrechnungen wurden frei gewählt, wobei als Kriterium für deren relative Größe ausschließlich die abgeschätzten Kernabstände benutzt wurden.

Dabei konnte man davon ausgehen, daß die geminale Kopplung auch hier wegen des geringen Kernabstandes sehr groß sein würde, und ähnlich wie bei (3) das generelle Aussehen des Spektrums bestimmen sollte. Man kommt dann zwangsläufig dazu, die Liniengruppe im Zentrum den Olefinprotonen und die beiden Signalgruppen am Spektrenrand den Methylenprotonen zuzuordnen.
Allerdings muß man dann eine umgekehrte Reihenfolge der chemi-

schen Verschiebungen von Olefin-und Methylenprotonen postulieren, bei der die Olefinprotonen bei höherem Feld absorbieren als die CH_2-Gruppen und wobei als Deutung ein extrem wirkender Anisotropieeffekt anzuführen wäre. Bisher findet man in sämtlichen Untersuchungen in nematischer Phase immer die Reihenfolge der chemischen Verschiebungen wie in isotropen Lösungsmitteln, jedenfalls bei derartig unterschiedlichen Protonensorten. Aus diesen Überlegungen heraus entstand der Verdacht, daß es sich bei dem aufgenommenen Spektrum nur um einen Teilbereich handelt. Zwar konnte sichergestellt werden, daß jenseits der beiden äußeren Liniengruppen (vgl. Abb. 26) in einem Bereich von 500 Hz keine Signale mehr zu beobachten sind, aber damit war auch schon der Bereich des benutzten Spektrometers in Richtung höherer Feldstärke erschöpft. Bevor die rechnerische Behandlung weiter bearbeitet werden kann, ist es unbedingt notwendig, diese Frage zu klären. Es ist daher geplant das Spektrum neu mit einem 270 MHz-FT-NMR-Gerät aufzunehmen, das einen größeren spektralen Bereich überstreicht. Im Rahmen dieser Arbeit jedoch war dies aus apparativen Gründen nicht möglich, da bisher ein NMR-Gerät dieser Art noch nicht zur Verfügung stand.

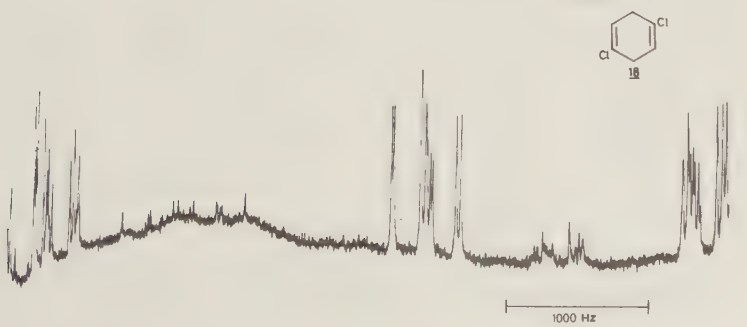


Abb. 26 : 220-MHz-Spektrum von 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien in flüssig kristalliner Phase

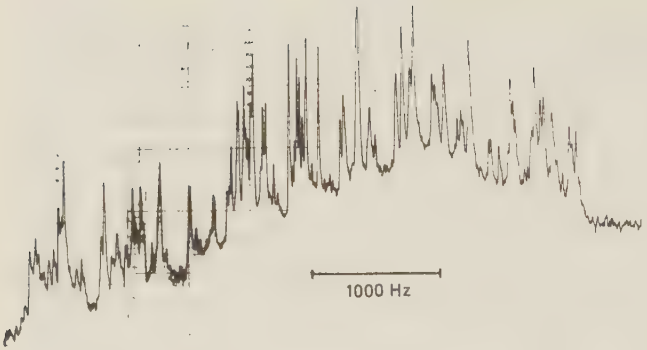


Abb. 27 : 220-MHz-Spektrum von 1,3-Butadien in flüssig-kristalliner Phase

D. 6. Ergebnisse der ^{13}C-Untersuchungen

Für diese Arbeit war die Bestimmung von ^{13}C-chemischen Verschiebungen der Kohlenwasserstoffe Cyclohexen (1) und 1,3-Cyclohexadien (3) sowie ihrer Halogenderivate von Interesse. Wir haben daher die ^{13}C-Spektren dieser Substanzen mit der Fourier-Transform Methode (FT) aufgenommen. Die geringe, natürliche ^{13}C-Häufigkeit von 1.1% reicht für solche Messung aus. Darüberhinaus entfallen hier zusätzliche Aufspaltungen durch C-C-Kopplungen, die ein komplexes Spektrum hervorrufen würden, denn schon Moleküle mit nur zwei ^{13}C-Kernen liegen nur zu 10^{-2}% vor und ihre Signale verschwinden somit im Untergrundrauschen. Die registrierten Absorptionen geben demnach direkt die chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Kerne wieder. Sie erscheinen allerdings ihrerseits durch ^{13}C-^{1}H-Kopplungen als Multipletts.

Bei der Messung der präzisen Resonanzlagen haben wir die Protonen entkoppelt und scharfe Einzellinien erhalten ; um aber das Problem zu lösen, eine gesicherte Zuordnung der Signale zu den C-Atomen im Molekül zu treffen, wurde neben dem Vergleich mit Datensammlungen [43] auch diese Multiplizität der Signale betrachtet. Einerseits wurde dabei das "Off-Resonance"-Spektrum [44] als Kriterium herangezogen und andererseits auch selektive ^{1}H-Entkopplungsexperimente vorgenommen. Die Veränderung der Multiplizität eines Signals wird aber nur dann zur Zuordnungsfrage beitragen, wenn die exakte Zuordnung der ^{1}H-Signale im Protonenspektrum bekannt ist. Außerdem ist eine Selektion bei der Protonenentkopplung überhaupt nur möglich, wenn sich die chemischen Verschiebungen der Protonen um einen Mindestbetrag $\Delta\nu = \nu_{H_i} - \nu_{H_j} = 5\text{-}10$ Hz unterscheiden. Die auf diese Weise gewonnene Zuordnung ist zusammen mit den gemessenen ^{13}C-Resonanzen in den folgenden Tabellen 16 und 17 wiedergegeben.

Tab. 16 : ^{13}C-chemische Verschiebungen von Cyclohexen (1) und Halogenderivaten [a]

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Cyclhexen	127.34	127.34	25.39	22.91	22.91	25.39
1-Chlor-	132.15	124.51	26.23	21.52[b]	23.91[b]	32.98
1-Brom-	122.35	128.72	27.50	21.26[b]	24.62[b]	35.27
3-Brom-	130.87[b]	128.99[b]	48.63	32.79	18.59	24.70
1,2-Dibrom-	122.82	122.82	37.21	24.01	24.01	37.21
2,3-Dibrom-	133.69	122.22	53.90	33.69	16.34	27.42
1,2,3-Tribrom-	123.60	129.67	54.49	33.04	19.34	37.30

[a] Alle Angaben in ppm relativ zu TMS, Lösungsmittel : $CDCl_3$
[b] Zuordnung nicht vollkommen gesichert

Tab. 17: ^{13}C-chemische Verschiebungen von 1,3-Cyclohexadien (3) und Halogenderivaten [a)]

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
1,3-Cyclohexadien	126.28	124.39	126.28	128.28	22.19	22.19
1-Chlor-	132.43	121.68	123.67	124.09	24.01	30.62
1-Brom-	122.33	125.81	124.56[b)]	124.02[b)]	24.30	32.66
2-Brom-	128.43	116.85	125.99	128.93	21.12	24.57
1,2-Dibrom-	121.38	117.95	128.43	127.04	23.62	34.68
2,3-Dibrom-	130,39	118.74	118.74	130.39	24.24	24.24
1,4-Dichlor-	130.59	120,97	120,97	130.59	31.84	31.84

a,b) vgl. Anmerkungen zu Tab. 16

E. Diskussion und Auswertung der Ergebnisse

E. 1. ^{13}C-chemische Verschiebungen

Die chemischen Verschiebungen von ^{13}C-Kernen werden wesentlich von der Elektronendichte in unmittelbarer Nähe des Kohlenstoffatoms bestimmt. Da Substituenten die Elektronenverteilung verändern, kann man die ^{13}C-Resonanzen vorteilhaft als Maß für die Ladungsverschiebung am C-Atom benutzen[45]. Im Gegensatz zur ^{1}H-NMR-Spektroskopie spielt die Anisotropie von Bindungen benachbarter Atome oder Atomgruppen hier nur eine untergeordnete Rolle[46].

Das Ziel der folgenden Erörterung ist es, die allgemeinen charakteristischen Züge herauszustellen, die der Substituenteneinfluß auf ^{13}C-chemische Verschiebungen in den untersuchten Cyclohexenen und Cyclohexadienen hat. Dazu werden zunächst die Daten der substituierten Verbindungen mit denen des entsprechenden Grund-Kohlenwasserstoffs verglichen. An den beobachteten Differenzen erkennt man dann direkt die Einwirkung des Halogensubstituenten auf die Resonanzlagen. Da sich dieser Einfluß in wichtigen Verbindungsklassen additiv verhält[47], werden wir unsere Daten hierauf prüfen und dazu in den folgenden Tabellen 17 und 19 neben den experimentell beobachteten Substitutionsinkrementen der einzelnen C-Atome auch die berechneten mitaufführen, sofern es sich um Verbindungen mit mehrfacher Substitution handelt ((9), (16) und (10)). Dabei erfolgt unsere Berechnung durch eine einfache Addition der Inkremente, die für die jeweils strukturanalogen C-Atome aus den weniger substituierten Verbindungen erhalten wurden -meistens sind dies die Monohalogenide. So setzt sich z. B. das Inkrement Δ (C-1) von (9) (vgl. Tab. 18) additiv aus Δ (C-1) und Δ (C-2) von 1-Bromcyclohexen zusammen.

Aus experimentellen Gründen konnte die Abhängigkeit der ^{13}C-Daten von der Konzentration und dem benutzten Lösungsmittel nicht systematisch gemessen werden. Weil aber mit einem Einfluß dieser Größen zu rechnen ist [48], sollen nur die Abweichungen von der Additivität als signifikant angesehen werden, die mehr als 2 ppm betragen. Diese Größenordnung ergab sich auch aus den von uns neu gewonnenen ^{13}C-Resonanzen vom Cyclohexen, dessen Spektrum unter den gleichen Bedingungen wie die übrigen Cyclohexene registriert wurde. Gegenüber den bereits veröffentlichten Werten [49] zeigen sich Abweichungen bis zu 1.1 ppm, die allein auf Konzentrations- und Lösungsmitteleinflüsse zurückzuführen sind.

E. 1.1 Halogen-Cyclohexene

Tab. 18 : Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen den Halogencyclohexenen und Cyclohexen (1) (Substitutionsinkremente)

Cyclohexen :		Δ C-1	Δ C-2	Δ C-3	Δ C-4	Δ C-5	Δ C-6
1-Chlor-	(8)	+4.8	-2.8	+0.8	-1.4	+1.	+7.6
1-Brom-		-5.	+1.4	+2.1	-1.7[b]	+1.7[b]	+9.9
3-Brom-		+3.5[b]	+1.7[b]	+23.2	+9.9	-4.3	-0.7
1,2-Dibrom-	(9)	-4.4	-4.5	+11.8	+1.1	+1.1	+11.8
berechnet		-3.6	-3.6	+12.	0.	0.	+12.
2,3-Dibrom-	(16)	+6.4	-5.1	+28.5	+10.8	-6.6	+2.
berechnet		+4.9	-3.3	+33.1	+11.6	-3.6	+1.4
1,2,3-Tribrom	(10)	-3.7	+2.3	+29.1	+10.1	-3.5	+11.9
berechnet		-1.	+2.8	+35.6	+11.	-3.2	+11.1

a) Alle Werte sind auf 0.1 ppm gerundet
b) vgl. Anmerkung zu Tab. 16

Die Inkremente der Cyclohexene von Tab. 18 zeichnen sich dadurch aus, daß die Additivität des Substituenteneinflusses gut erfüllt ist. Besonders deutlich wird dies, wenn man die substituierten sp^3-C-Atome ausklammert, denn sie zeigen die größten Diskrepanzen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten. So ist die zusammengesetzte Abschirmung für C-3 von (10) und (16) wesentlich größer als tatsächlich gemessen wird.
Aus diesen beobachteten Abweichungen ergibt sich, daß die Substituenten in den Polybromcyclohexenen nicht unabhängig voneinander sind, denn die Elektronendichte eines bereits substituierten, elektronenarmen sp^3-C-Atoms wird durch weitere, formal eingebaute Substituenten relativ wenig vermindert. Die Ursache dafür muß in einer elektronischen, gegenseitigen Beeinflussung der Substituenten liegen.

In der folgenden Tab. 19 wird zum Vergleich eine Übersicht der Daten von halogenierten Äthylenen gegeben, die zu den Cyclohexenen strukturanalog sind.

Tab. 19: ^{13}C-chemische Verschiebungen von Äthylen und Halogenäthylenen [a, b]

	C_α	C_β	Δ_α	Δ_β
Äthylen	122.1	122.1	—	—
1-Brom-	114.3	120.8	-7.8	-1.3
1,2-Dibrom-cis	115.1	115.1	-7.0	-7.0
berechnet	113.0	113.0	-9.1	-9.1
1-Chlor-	124.9	116.0	+2.8	-3.3
1,2-Dichlor-cis	118.1	118.0	-4.0	-4.0
berechnet	121.6	121.6	-0.5	-0.5

a) vgl. Anmerkung zu Tab. 16
b) Lit. : 50)

Betrachtet man die ^{13}C-Daten der Chlor- und der Bromverbindungen, so wird der qualitativ unterschiedliche Substituenteneffekt beider Halogene deutlich. Eine Interpretation des Befundes, daß ein Chloratom die C_α-Position entschirmt und auf C_β entgegengesetzt wirkt, Brom dagegen einen inversen Einfluß ausübt, kann nicht allein auf der Basis der unterschiedlichen Elektronegativität erfolgen, denn diese Unterschiede sind nur graduell. Man muß deshalb nach anderen Ursachen suchen.

Zu diesem Problem gibt es theoretische Ansätze, die nach dem mathematischen Modell von Karplus-Pople [51] die ^{13}C-Daten von Äthylenen quantitativ zu deuten versuchen. Die Rechnungen haben jedoch nicht die erwarteten Ergebnisse erbracht; auch mißlang der Versuch, die unterschiedlichen Resonanzlagen von cis- und trans-substituierten Äthylenen zu erklären [52].

Eine mehr empirische, aus dem Vergleich zahlreicher verschiedener Äthylene gewonnene Interpretation formuliert für die Chlor-Verbindungen mesomere Grenzstrukturen, $^{\oplus}Cl{=}CH{-}CH_2^{\ominus}$, die zur Abschirmung in der C_β-Position beitragen [53]. Für die Bromverbindungen müßte demnach diese Form von wesentlich geringerer Bedeutung sein und stattdessen ein entgegengerichteter Ladungsaustausch erfolgen, der durch die folgende Struktur $^{\ominus}Br = CH - CH_2^{\oplus}$ charakterisiert wird. Eine entsprechende mesomere Form mit gleichsinniger Polarisation wurde auch von anderen Autoren zur Stützung [54] ihrer Argumentation benutzt wird, so z. B. für die größere thermische Stabilität von (14) gegenüber (15). Diese Grenzstrukturen geben anschaulich den qualitativen Substitutionseffekt von Brom und Chlor in ungesättigten Verbindungen wieder.

E. 1.2 Halogen-1,3-Cyclohexadiene

Das bisher nicht veröffentlichte ^{13}C-Spektrum von 1,3-Cyclohexadien zeigt für die sp^2-C-Atome zwei Signale, deren Lage sich nur geringfügig unterscheidet. Dabei ist die beobachtete ^{13}C-Absorption bei 126.3 ppm den Atomen C-1 und C-4 zuzuordnen und das Signal bei 124.4 ppm den beiden übrigen Kohlenstoffen C-2 und C-3.

Die Ursache für diese geringe Differenz von nur 1.9 ppm ist sicherlich nicht darin zu suchen, daß die zweite formal eingebaute Doppelbindung in (3) keinen Einfluß auf die ^{13}C-Resonanzen ausübt, denn sonst wären die Daten von 1,3-Butadien (δ C-1 = 116.3 und δ C-2 = 136.9 ppm) nicht zwanglos mit dieser Vorstellung vereinbar. Vielmehr sind die beobachteten, unterschiedlichen Differenzen von C-1 und C-2 darin begründet, daß die Doppelbindungen von (3) im Gegensatz zum Butadien durch sp^3-hybridisierte C-Atome "substituiert" sind. Werden die aus 1-Penten und Äthylen abgeleiteten Inkremente für den Substituenteneffekt einer CH_2-CH_2-Kette auf die C_α und C_β- Position zu den Daten des Butadiens addiert, so erhält man die folgenden Werte C-1 : 116.3 + 15.2 = 131.5 ppm und C-2 : 136.9 − 9. = 127.9 ppm [55], die recht gut mit denen von (3) übereinstimmen.

Um auch für die Halogen-1,3-Cyclohexadiene ein Bild vom Gang des Substituenteneinflusses zu erhalten, werden in der Tab. 20 analog zu Tab. 18 die Differenzen der ^{13}C-Resonanzen zwischen den Halogenverbindungen und 1,3-Cyclohexadien (3) zusammengestellt.

Werden diese Werte auf das additive Verhalten ihres Substituenteneffektes hin geprüft, so registriert man ähnlich wie bei den Cyclohexenen, daß sich die Daten der zweifach substituierten 1,3-Diene gut aus den der Monohalogen-Verbindungen zusammensetzen lassen. Dieser Befund trifft auch hier besonders dann zu, wenn die Halogenstome durch mehr als drei Bindungen getrennt sind und sich elektronisch nicht

beeinflussen können (z.B. (19)). Nur für C-1 und C-3 von (12) weichen die berechneten und gemessenen Werte um mehr als 2 ppm voneinander ab, wobei zur Erklärung sicher die gleichen Ursachen wie bei den Cyclhexenen anzuführen sind.

Tab. 20 : Differenzen der ^{13}C-chemischen Verschiebungen zwischen den Halogen-1,3-Cyclohexadienen und 1,3-Cyclohexadien (3) [a]
(Substitutionsinkremente)

Cyclohexadien		Δ C-1	Δ C-2	Δ C-3	Δ C-4	Δ C-5	Δ C-6
1-Chlor-	(13)	+6.2	-2.7	-0.7	-2.2	+1.8	+8.4
1-Brom-	(14)	-4.	+1.4	-0.4 [b]	-2.3 [b]	+2.1	+10.5
2-Brom-	(15)	+2.2	-7.5	+1.6	+2.7	-1.1	+2.4
1,2-Dibrom-	(12)	-4.9	-6.4	+4.	+0.8	+1.4	+12.5
berechnet		-1.8	-6.1	+1.2	+0.4	+1.	+12.9
2,3-Dibrom-	(17)	+4.1	-5.7	-5.7	+4.1	+2.1	+2.1
berechnet		+4.9	-5.9	-5.9	+4.9	+1.3	+1.3
1,4-Dichlor-	(19)	+4.3	-3.4	-3.4	+4.3	+9.7	+9.7
berechnet		+4.	-3.4	-3.4	+4.	+10.2	+10.2

a) vgl. Anmerkung zu Tab. 18
b) vgl. " zu Tab. 16

Aber nicht nur die Additivität des Substituenteneinflusses gleicht sich in den beiden Verbindungsklassen, sondern auch die Zahlwerte selbst sind jeweils für die C_α und C_β- Positionen ähnlich, wie man an den Resonanzen der C-Atome C-1, C-2, C-5 und C-6 von (8) und 1-Bromcyclohexen erkennt, wenn sie denen von (13) und (14) gegenübergestellt werden.

Für die vom Substitutionszentrum weiter entfernteren Kerne C_δ und C_γ innerhalb des konjugierten Diensystems läßt sich allerdings kein einheitlicher Gang der Daten feststellen. So wird hier entgegen der Erwartung weder ein mit der Entfernung vom Bromatom monoton oder alternierend abfallender Effekt gefunden. Man muß daher an-

nehmen, daß hier noch zusätzliche, anisotrope Einflüsse der C-C, C-H- und besonders der C-Br-Bindung überlagert sind. Dagegen haben Kajimoto und Fueno [56] in substituierten 1,3-Butadienen, die zu (3) strukturanalog sind, einen alternierenden Substituenteneffekt beobachtet. Er weist auf eine induzierte alternierende Ladungsverteilung an den C-Atomen hin und stimmt daher mit den theoretischen Berechnungen [10] zu dieser Frage überein.

Allerdings untersuchten die Autoren Verbindungen mit mehratomigen Substituenten, so etwa die Cyanid- und die Estergruppierung. Dieses Material sollte aber für einen Vergleich mit den hier untersuchten Substanzen erweitert werden, wozu besonders die Daten von 1-Halogen-1,3-Butadienen beitragen würden.

Außerdem wäre zu diesem Problem auch die Untersuchung von substituierten Hexatrienen nützlich, die an der Position C-1 möglichst zwei Substituenten tragen sollten. Diese Substanzen sind jedoch bisher unseres Wissens nicht synthetisiert worden. Der Vorteil der Hexatriene liegt jedoch darin, daß die Frage nach der Weiterleitung des Substituenteneinflusses auf sechs C-Atome ausgedehnt wird und daß durch die zweifache Substitution am gleichen C-Atom eine Verstärkung des Effektes zu erreichen sein wird.

Mit dem hier gewonnenen neuen Datenmaterial an ^{13}C-chemischen Verschiebungen kann im Gegensatz zu den ^{1}H-Daten (vgl. E.2.) jedenfalls keine experimentelle Stützung der Vorstellungen über eine alternierend induzierte Ladungsveränderung entlang der Kohlenstoffkette gegeben werden. Vielmehr zeigen die Daten, daß in den untersuchten Ringsystemen auch die anisotrope Abschirmung von Bindungen eine Rolle spielen muß [64].

Weil aber die beobachteten Effekte der Halogenatome in erster Näherung additiv sind, sollten sich die ermittelten Substitutionsinkremente vorteilhaft dazu benutzen lassen, auf rein empirischem Wege Voraussagen

über ^{13}C-Resonanzen in Halogen-1,3-Cyclohexadienen und -Cyclohexenen zu treffen, um damit etwa die Zuordnung von neu gewonnenen Daten bei der Lösung von Struturfragen zu erleichtern.

E. 2. ^{1}H-chemische Verschiebungen in Verbindungen mit 1,3-Cyclohexadien-Kohlenstoffgerüst

Zur Bestimmung des Substituenteneinflusses der Halogene Brom und Chlor auf die Protonenresonanzen in ungesättigten Ringsystemen werden wir uns auf Substanzen beschränken, denen sämtlich ein 1,3-Cyclohexadiensystem zugrunde liegt.
Auf diese Weise kann man die beiden Faktoren, die die chemischen Verschiebungen bestimmen, die lokale Elektronendichte und die magnetische Anisotropie, weitgehend getrennt diskutieren, denn der ausgeprägte anisotrope Anteil von C = C-Doppel- und Einfachbindungen im sterisch fixierten Kohlenstoffgerüst sollte für sämtliche untersuchten Verbindungen gleich sein. Um festzustellen, ob sich diese Überlegung tatsächlich durch die erhaltenen Verschiebungswerte bestätigen läßt, werden diese auf Additivität des Substituenteneinflusses hin geprüft. Dabei soll wie bei den ^{13}C-Daten so vorgegangen werden, daß aus einfach substituierten Derivaten die Inkremente für die Substitution an verschiedenen Positionen gebildet werden, die für die mehrfache Substitution dann berechnete Inkremente ergeben. Die Abweichungen gegenüber den experimentell beobachteten Daten sind dann zu deuten entweder als Folge eines Einflusses der Substituenten auf die Struktur des Moleküls oder aufgrund einer Anisotropiedifferenz zwischen C-H- und C-X-Bindungen.

Bevor aber die Daten der Halogencyclohexadiene mit (3) verglichen werden, sei noch erwähnt, daß auch Lösungsmittel auf chemische Verschiebungen einwirken. Um diesen Einfluß gering zu halten, wurde

soweit es die Löslichkeit der Substanzen erlaubte, Tetramethylsilan als Lösungsmittel benutzt und aromatische Solventien wie Benzol zumeist vermieden, denn von Aromaten ist bekannt, daß sie größere Beiträge zur chemischen Verschiebung liefern können[57]. Ein zusätzlicher Anteil wird auch von den untersuchten Substanzen selbst zu erwarten sein, die ebenfalls als Lösungsmittel anzusehen sind[4]. Die zur Abschätzung dieses Effektes vorgenommene Messung bei zunehmender Verdünnung in TMS hat im Falle von 1-Brom-1,3-cyclohexadien eine maximale Abweichung von 2 Hz ergeben, wenn man eine 90%- mit einer 10%-Lösung vergleicht. Beim 1,2-Dibrom-1,3-cyclohexadien war nur für H-3 überhaupt ein Konzentrationseffekt zu beobachten, der aber für unendliche Verdünnung mit 6 Hz gegenüber einer 90%-Lösung recht groß ausfiel. Ähnlich wie bei den ^{13}C-Resonanzen wird deshalb auch hier ein Bereich angegeben, in dem von Additivität der Inkremente (s. Tab. 22) gesprochen werden kann (5Hz).

Tab. 21: Chemische Verschiebungen von 1,3-Cyclohexadien und Halogenderivaten [a]

Dien:		H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6
1,3-Cyclohexadien	(3)[b]	570.26	581.09	581.09	570.26	208.63	
1-Brom-	(14)[b]	—	615.15	568.44	570.86	225.93	256.56
2-Brom-	(15)	592.	—	584.	573.	210.	213.
1,2-Dibrom-	(12)[c]	—	—	591.76	571.75 (566)[c]	225.80	268.30
2,3-Dibrom-	(17)[d]	611.	—	—	611.	211.	211.
1-Chlor-	(13)	—	519.22	574.59	563.67	227.13	242.53
1,4-Dichlor-	(19)	—	583.77	—	583.77	257.57	257.57
5,5,6,6-Tetramethyl	(6)	530.48	566.32	566.32	530.48	—	—
Dispiro[2.0.2.4]decadien-7,9	(7)	504.84	582.05	582.05	504.84	—	—

a) vgl. Anmerkung zu Tab. 5 b) praktisch kein Konzentrationseffekt
c) auf unendliche Verdünnung extrapoliert d) in CCl_4-Lösung.

In der Übersichtstabelle 22 sind die Differenzen zwischen den chemischen Verschiebungen der Halogenverbindungen und dem Stammkohlenwasserstoff (3) eingetragen und bei den zweifachen substituierten Derivaten zusätzlich auch die aus Inkrementen berechneten Werte aufgeführt.

Tab. 22 : Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen den Halogencyclohexadienen und (3) [a]
(Substitutionsinkremente)

1,3-Dien		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5,5'	H-6,6'
1-Brom-	(14)	—	+34.	-12.5	+ 0.5	+18.	+48.5
2-Brom-	(15)	+22.	—	+ 3.	+ 3.	+ 2.	+ 5.
1-Chlor-	(13)	—	+10.	- 6.5	- 6.5	+19.	+34.5
1,2-Dibrom-	(12)	—	—	+10.5	+ 1.5	+17.5	+60.
berechnet		—	—	- 9.5	+ 3.5	+20.	+53.5
2,3-Dibrom-	(17)	+40.5	—	—	+40.5	+ 3.	+ 3.
berechnet		+25.	—	—	+25.	+ 7.	+ 7.
1,4-Dichlor-	(19)	—	+ 2.5	+ 2.5	—	+49.5	+49.5
berechnet		—	+ 3.5	+ 3.5	—	+53.	+53.

a) alle Werte in Hz; auf 0.5 gerundet

Die Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Verschiebungsinkrementen ist bis auf zwei Ausnahmen zufriedenstellend und belegt damit, daß sich der Substituenteneffekt der Halogenatome additiv verhält. Nur für das Proton H-3 in (12), dessen ^{13}C-Resonanzen ebenfalls ungewöhnlich sind (vgl. Tab. 20), und H-1 in (17) stellt man eine Abweichung fest, über deren Ursache vorläufig nur Vermutungen angestellt werden können.

So wird man zwar in (17) und (12) mit einer sterischen Behinderung der beiden vicinalen Bromatome rechnen müssen, die ihrerseits zu einer verminderten Konjugation im Molekül führen wird, doch kann dieser Effekt sofern er überhaupt signifikant ist nicht zur Deutung der

Daten benutzt werden, denn eine verringerte Konjugation wirkt sich auf chemische Verschiebungen von Olefinprotonen so aus, daß die Resonanzfrequenz zu höherer Feldstärke verschoben wird. Diese Beobachtung bestätigen sowohl die NMR-Messungen von offenkettigen als auch von cyclischen Molekülen :

δ (Olefinprotonen)	Butadien	: 4.9 und 5.0 ppm	[58]
"	Propen	: 5.1 und 5.2 "	[59]
"	1,4-Cyclohexadien	: 5.6 "	
"	1,3-Cyclohexadien	: 5.7 und 5.8 "	

Demnach muß in (12) und (17) noch ein zusätzlicher, entgegengesetzt wirkender Effekt vorhanden sein, der den Einfluß der sterischen Behinderung kompensiert und darüberhinaus eine relative Entschirmung der Protonen H-3 bzw. H-4 hervorruft. Eine mögliche Erklärung kann darin liegen, daß die zwei Bromatome zu einer vergrößerten Konjugation beitragen, indem ihre n-Elektronen zumindest partiell delokalisiert sind. ZurZeit kann hierüber noch kein abschließendes Urteil gefällt werden. Die aufgrund dieser noch offenen Fragen durchgeführten HMO-Rechnungen ergaben unter Berücksichtigung der Substituenten jedenfalls keinen Hinweis für eine signifikante Vergrößerung der Konjugation, die sich in veränderten π-Bindungsordnungen hätte zeigen müssen.

Besonders von den chemischen Verschiebungen der monosubstituierten Halogenderivate erwartet man einen Beitrag zum Problem, wie sich die Resonanzlagen als Funktion vom Abstand des Substituenten verhalten.

Die Substitutionsinkremente dieser Verbindungen aus Tab. 22 lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen : man beobachtet einerseits Werte über 20 Hz und andererseits wesentlich geringere Beträge. Eine so starke Entschirmung der Protonen tritt immer dann auf, wenn der

Substituent vicinal angeordnet ist ; dieser Befund wird auch an anderen offenkettigen Systemen[60], wie z. B. Äthylenen, beobachtet. Unübersichtlicher werden aber die ^{1}H-Resonanzwerte, wenn der Substituent mehr als drei Bindungen entfernt ist ; dann werden sowohl negative als auch positive Inkremente registriert, die wie bei den ^{13}C-Resonanzen auf eine alternierende Ladungsverteilung hindeuten.

Die Resonanzlagen der Methylenprotonen, die sämtlich in dem für diese Stoffklasse charakteristischen Bereich liegen, sollen aber nicht auf das Problem der Ladungsalternanz hin diskutiert werden, weil es sich in allen Fällen nur um jeweils zwei verschiedene Gruppen von Protonen handelt, bei denen eine Alternanz des Substituenteneinflusses leicht durch eine Überlagerung eines Feldeffektes[61] der Substituenten verdeckt wird ; dies steht im Gegensatz zum 1,3-Diengerüst, dessen Protonen einen alternierenden Effekt auch dann zeigen, wenn ein monoton abklingender Einfluß überlagert ist.

In diesem konjugierten 1,3-Dienfragment mit den Protonen H-1 bis H-4 zeigen die Inkremente von Tab. 22 tatsächlich für das 1-Brom-1,3-cyclohexadien (14) einen der Theorie entsprechenden Gang des Vorzeichens, der mit einer monotonen Verringerung des Absolutbetrages verbunden ist.

Die Daten von (14) repräsentieren einen der wenigen Fälle, die aufgrund von Protonenresonanzen die Alternanz der Elektronendichteverteilung längs einer Kohlenstoffkette im Ringsystem experimentell belegen.

Dagegen weichen in (15) und (13) die Werte der Kerne H-3 bzw. H-4 von den nach der Vorstellung einer Vorzeichenalternanz geforderten Inkrementen $-\Delta$ und $+\Delta$ ab, denn sie tragen gerade umgekehrte Vorzeichen (+3. und -6. 5). Um hier klärend die Frage zubeantworten, ob diese Daten allein auf der Basis eines alternierenden induktiven Substituenteneinfluß zu deuten sind oder ob zusätzlich noch die Anisotropie der C-Br-Bindung wirksam ist[64], müssen die

chemischen Verschiebungen von (13) und (15) noch genauer bestimmt werden. Dazu sollte eine systematische Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Daten von (13) erfolgen ; bevor entsprechende Messungen auch bei (15) vorzunehmen sind, müßten zudem die bislang offenen spektroskopischen Probleme gelöst werden, die der vollständigen Spektrenanalyse noch engegenstehen, wie etwa durch neue Spektrenaufnahmen bei 270 MHz.

Aus den chemischen Verschiebungen der Verbindungen (6) und (7) (Tab. 21) sehen wir, daß die Differenz der Werte zwischen H-1 und H-2 wesentlich größer ist als in (3) . Für diesen Unterschied kann nicht die induktive Wirkung von Substituenten allein verantwortlich gemacht werden, denn dazu ist der Elektronegativitäts-Unterschied einer Methylgruppe und eines Protons sicherlich zu gering. Stattdessen ist es hier die anisotrope Abschirmung der C-C- und C-H-Bindungen der Methylgruppe, die die Verschiebung zu höherem Feld bewirkt. Sogar das relativ weit entfernte Proton H-2 in (6) unterliegt noch diesem Einfluß, der aber in (7) überraschenderweise nicht beobachtet wird. Man muß hier annehmen, daß die induktive Komponente der "Kohlenstoff"-Substituenten in beiden strukturell verwandten Verbindungen gleich ist und demnach die Ursache der verschiedenen Resonanzlagen in der voneinander abweichenden Anisotropie der beiden Methylgruppen und des Cyclopropanringes liegt[62]. Das Proton H-2 von (7) befindet sich gerade in dem Bereich des Anisotropiekegels, in dem sich das Vorzeichen ändert , und zwar liegt dieses Proton zwischen dem Raum "innerhalb" der Dreiringebene, für die man Entschirmung beobachtet und dem Bereich "oberhalb" dieser Ebene, in dem die Kerne abgeschirmt werden. Dieser zweite Fall trift aber für H-1 zu und so liegt dementsprechend die Resonanzfrequenz um 25 Hz in Richtung größerer Feldstärke verschoben, womit die bisherige Vorstellung von der Anisotropie des Cyclopropanringes auch in diesem Molekül bestätigt wird.

E. 3. Kopplungskonstanten

E. 3.1 Einfluß von Substituenten auf Kopplungskonstanten

Eine Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, den Einfluß von Substituenten wie etwa der Halogene Brom und Chlor auf Kopplungskonstanten im ungesättigten C_6-Ringsystem festzustellen um zu prüfen, ob sich hier auch dann ein alternierender Einfluß findet, wenn mehr als zwei Bindungen zwischen dem Substituenten und dem betrachtetem Molekülfragment mit den koppelnden Protonen liegen. In aliphatischen Halogeniden war nämlich beobachtet worden [9], daß entgegen dem alternierenden Gang von J^1_{vic} und J^2_{vic} für die Kopplungskonstante J^3_{vic} (zur Definition vgl. Abb. 1) der Substituenteneffekt wieder einen Anstieg der vicinalen Kopplungskonstanten wie auch für J^2_{vic} verursacht.

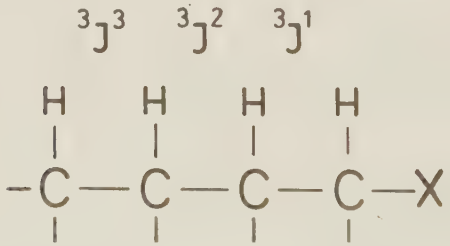


Abb. 1 : Bezeichnung vicinaler Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von der Entfernung zum Substituenten X

Eine Untersuchung von Ringsystemen unter diesem Aspekt müßte eigentlich immer zwei getrennte Wirkungswege des Substituenteneinflusses innerhalb der Ringe berücksichtigen. Wir werden aber in dieser Diskussion stets davon ausgehen, daß vor allem der kürzeste Weg entlang der chemischen Bindungen für den festgestellten Effekt verantwortlich ist, da bekannt ist [8,9], daß der Substituenteneinfluß

rasch mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome abnimmt.

Neben der Einwirkung von Substituenten wird die Diskussion auch berücksichtigen, daß sich geringfügige Änderungen der Geometrie – verursacht durch die Substitution – ebenfalls in den Kopplungskonstanten niederschlagen können.

Tab. 23: H-H-Kopplungskonstanten in Cyclohexadienverbindungen [a, b]

		$J_{55/66}$	J_{12}	J_{23}	J_{56}	J_{65}	$J_{16/45}$	$J_{26/35}$
	(3)		9.61	5.13	8.71	10.96	4.46	-1.94
	(14)	$J_{55}-J_{66}=$ 0.09	9.41	5.69	9.37	10.64	4.40	-1.64 -1.90
	(13)		9.48	5.74			4.42	-1.56 -1.92
	(12)	-17.14 [c] -17.74	9.68	–	8.89	10.52	4.45	-1.94
	(17)	–	–	–	8.16	10.91	4.93	–
	(19)	–	–	5.7	9.76	9.1		-1.5 [d]
	(2)	–	10.22	–	–		3.41	-2.08
	(18)	–	–	–	–		3.71	-1.59

a) Alle Angaben in Hz

b) Die Nummerierung der Protonen in den Halogeniden soll so wie in den Kohlenwasserstoffen erfolgen

c) Die Zuordnung ist dem Spektrum nicht zu entnehmen

d) abgeleiteter Wert, siehe Text

E. 3.1.1. Geminale Kopplungskonstanten ^2J

Aus den NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen konnten nur für (12) gesicherte Werte für $J_{geminal}$ erhalten werden, wobei aber die Zuordnung zu den verschiedenen CH_2-Gruppen offengelassen werden mußte. Für (14) gelang es dagegen, ihre Differenz $^2J_{55} - {}^2J_{66}$ zu bestimmen. Der geringe Betrag dieser Differenz von 0.1 Hz gestattet keinen direkten Hinweis auf den Substituenteneffekt, doch läßt sich ableiten, daß er sehr klein sein muß, wenn man bedenkt, daß der Einfluß auf die ß-CH_2-Gruppe wesentlich kleiner als auf die α-CH_2-Position sein sollte.

Zur Deutung kann ein von Pople und Bothner-By [63] entwickeltes Modell herangezogen werden, wonach elektronegative Substituenten einen positiven Beitrag zu $J_{geminal}$ verursachen, wenn die Anordnung der von Abb. 28a entspricht während im Falle von Abb. 28b $J_{geminal}$ verkleinert wird.

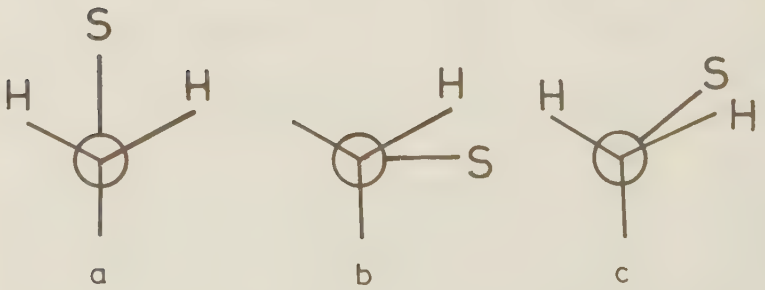


Abb. 28 : Stellung einer CH_2-Gruppe relativ zum ß-Substituenten

Im 1,3-Cyclohexadien nimmt aber der "Substituent", die C = C-Doppelbindung, gerade eine Zwischenstellung ein (vgl. Abb. 28 c), so daß daher nur ein geringer Substituenteneffekt resultiert. Die beobachtete Differenz $^2J_{55} - {}^2J_{66}$ ist so gering, daß auch unter Berücksichtigung dieses Modells keine Entscheidung getroffen werden kann, welcher CH_2-Gruppe etwa der kleinere Wert zuzuordnen ist.

Wenn also die induktive Wirkung des Substituenten aufgrund der speziellen geometrischen Anordnung gering ist, dann müßte auch eine zusätzliche Substitution an der Doppelbindung nahezu ohne Wirkung bleiben. Tatsächlich findet man auch in (12) für diese beiden Kopplungskonstanten recht ähnliche Werte und die beobachtete geringe Differenz von 0,6 Hz bestätigt qualitativ die Abhängigkeit des Substituenteneffektes vom Diederwinkel, der in Abb. 28 definiert ist.

Für das unsubstituierte 1,3-Cyclohexadien (3) erwartet man nach diesen Überlegungen eine geminale Kopplungskonstante von -17.3 ± 0.4 Hz.

E. 3.1.2. Vicinale Kopplungskonstanten ^3J

Gegenüber der Referenzsubstanz 1,3-Cyclohexadien (3) findet man im 1-Brom-1,3-cyclohexadien (14) für die vicinalen Kopplungskonstante zwischen den Olefinprotonen ($J_{12} = {}^3J$, vgl. Tab. 23) eine Erniedrigung, für (12) jedoch einen größeren Wert als in (3). Dieser zunächst unübersichtlich erscheinende Befund wird verständlich, wenn als Ursache des Substituenteneffektes in den beiden verschiedenen Substitutionspositionen (C-1 und C-2) eine entgegengerichtete Wirkung postuliert wird, wie es ein alternierender Substituenteneffekt zeigen würde. Die Kopplungskonstante J_{12} wird in (12) zunächst durch das Bromatom an C-1 erniedrigt wie in (14), aber durch den zweiten Substituenten an C-2 wieder vergrößert, und zwar so, daß insgesamt ein höherer Wert registriert wird als in (3). Leider fehlt hier der exakt gemessene Vergleichswert vom 2-Brom-1,3-cyclhexadien zur unabhängigen Überprüfung.

Die Chlorverbindung (13) bestätigt dieses Modell vom alternierenden Einfluß – $J_{12} = {}^3J$ von (13) ist kleiner als J_{12} von (3) – und zeigt darüber hinaus, daß mit größerer Elektronegativität der beobachtete Effekt abnimmt. Allerdings wird dieser Befund nicht in allen verschiedenen vicinalen Kopplungen in gleicher Weise beobachtet.

Für die vicinalen Kopplungskonstanten $^3J^2$, die eine Bindung weniger zwischen dem Substituenten und dem H-C-C-H-Molekülfragment enthalten, sollte man nach der oben genannten Alternanz generell größere Werte als in (3) finden. Diese Erwartung wird durch die Daten von J_{23} in (14), (15) und (19) vollständig bestätigt. Zwar könnte hier auch ein veränderter Diederwinkel zwischen den beiden Doppelbindungen als Ursache für den Anstieg von J_{23} gegenüber (3) angeführt werden. Dies ist jedoch aufgrund einer Abschätzung nach der Karplus-Beziehung, die hier Planarität des

Ringgerüstes fordern würde, sicherlich sehr unwahrscheinlich.

Zusätzlich wird der alternierende Gang der Kopplungskonstanten auch noch dadurch gestützt, daß man für die Werte von J_{16} ($^3J^2$) in (17) und (18) sowie von J_{56} und $J_{6'5}$ ($^3J^2$) in (14) einen größeren Betrag als in (3) registriert. Um aber kleinere Abweichungen der Geometrie auszuschließen, sollte hier die Summe der cis- und trans-Kopplungskonstante $J_{56} + J_{6'5}$ betrachtet werden, denn sie ist unabhängig von geringfügigen Drehungen der zwei Methylengruppen gegeneinander. Dabei wird vorausgesetzt, daß man die Kopplungswerte auf der Grundlage der Karplus-Relation betrachtet, die in einem kleinen Winkelbereich linear ist.

Es soll aber außerdem noch erwähnt werden, daß sich J_{56} und $J_{6'5}$ von (19) — die Standardabweichungen der Daten sind hier ungewöhnlich groß — und von (12) nicht zwanglos in das Schema eines alternierenden Substituenteneffektes einordnen lassen.

E. 3.1.3 Allylkopplungskonstanten ^4J

In sämtlichen untersuchten Verbindungen sind die Absolutwerte der Allylkopplungskonstanten erhöht, wenn der Substituent mit der Doppelbindung verbunden ist ; so für $^4J_{35}$= ca. -1.6 in (13), (14) und (18). Ein ähnlicher Gang wird auch für J_{35} von (19) registiert. Zwar ist hier die Größe J_{35} nicht direkt aus dem Spektrum zu entnehmen, sondern nur die Summe $^4J_{35} + {}^5J_{25}$, sie erlaubt es aber, den Betrag von $^4J_{35} = J_{allyl}$ mit etwa -1.6 Hz abzuschätzen, wenn man für die Homoallylkopplungskonstante $^5J_{25}$ = 0.5 Hz annimmt (vgl. dazu (13) und (14) Tab. 11).

Die vom Substituenten weiter entfernteren Molekülfragmente zeigen Allylkopplungswerte, die der Größe von J_{26} in (3) gleichen. Der Einfluß der Substitution ist demnach schon so unwesentlich, daß

für die Allylkopplungskonstanten die Frage nach der Weiterleitung des Substituenteneffektes wenig sinnvoll ist.

Die Gesamtheit der Daten der hier gemessenen vicinalen Kopplungskonstanten erhärtet den schon früher vorgeschlagenen alternierenden Verlauf des Substituenteneinflusses [8,65], wonach eine gerade Anzahl von Bindungen zwischen dem H-C-C-H-Fragment und dem Substituenten den Kopplungswert erhöht, während eine ungerade Anzahl entgegengesetzt wirkt.

E. 3.2 Einfluß der Protonenanordnung auf Kopplungskonstanten

Die folgende Diskussion der Kopplungskonstanten soll unter dem Gesichtspunkt geführt werden, wie die erhaltenen Daten von der relativen Protonenanordnung abhängen. Dazu werden vor allem die vicinalen und auch die geminalen Kopplungskonstanten in den Kohlenwasserstoffen (1) bis (4) sowie (6) und (7) betrachtet, denn diese Verbindungen sind im Gegensatz zu den halogenierten Substanzen frei von polaren Effekten (vgl. E. 2.2.). Obwohl neben den vicinalen und geminalen auch zahlreich weitreichende Kopplungen gemessen werden konnten, wird hier allein auf $^{3}J_{vic}$ und $^{2}J_{gem}$ eingegangen, denn für sie ist die Beziehung zwischen dem Zahlwert der Kopplung und den Strukturparametern theoretisch und empirisch wesentlich besser abgesichert als für die weitreichenden Kopplungskonstanten.

Vor allem die Karplus [18] abgeleitete Relation zwischen einer vicinalen Kopplungskonstante und dem Diederwinkel erlaubt eine stereochemische Auswertung von NMR-Daten, deswegen wird diese "Karplus-Relation" im folgenden angewendet.

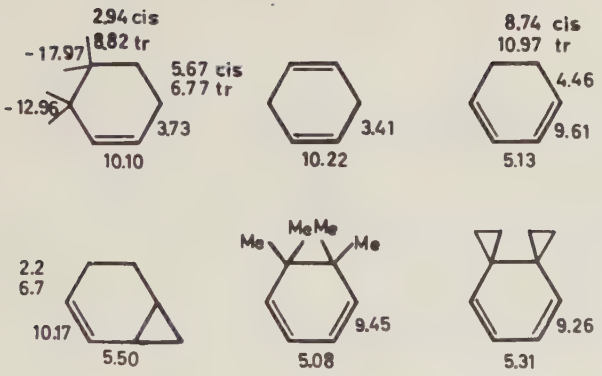


Abb. 29 : Übersicht der vicinalen und geminalen Kopplungskonstanten in den untersuchten Kohlenwasserstoffen.

Eine Interpretation von vicinalen Kopplungskonstanten allein auf der Basis der Karplus-Relation, in der als Strukturparameter nur der Diederwinkel ϑ vorkommt, wird nur dann erfolgreich und sinnvoll sein, wenn feststeht, daß nicht noch zusätzliche strukturelle Faktoren auf die Kopplungen einwirken. Dabei kommen in einem Molekülfragment mit vicinalen Protonen besonders die Bindungswinkel α und α' (vgl. Abb. 30) sowie der C-C-Abstand in Betracht, wie es die Arbeiten mehrerer Autorengruppen auf diesem Gebiet belegen [66].

Um diese Frage zu prüfen, genügt es nicht, die Daten der Strukturbestimmungen für diese Moleküle wie z. B. die Elektronenbeugungs- oder Mikrowellenmessungen zu vergleichen, da aus ihnen die exakte Protonenanordnung im allgemeinen nicht zu entnehmen ist und eine allgemeine quantitative Beziehung zwischen Bindungswinkeln und -längen und der Kopplungskonstanten nicht bekannt ist.

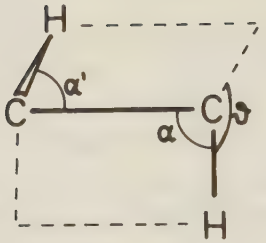


Abb. 30 : Strukturparameter eines H-C-C-H Molekülteils

Stattdessen betrachtet man deshalb vorteilhaft Kopplungskonstanten in den verschiedenen Verbindungen, denen jeweils der gleiche Diederwinkel zugrundeliegt. Sind diese Kopplungskonstanten alle gleich, dann besitzt man damit einen wichtigen Hinweis, daß auch die anderen Strukturgrößen , r_{CC} sowie α und α', in der Verbindungsreihe gleich sein sollten.

Hier eignet sich besonders die von der Konformation unabhängige Kopplung zwischen der Olefinprotonen $^{J}12$, denn der Diederwinkel nimmt in diesem Molekülteil den Wert $\vartheta = 0^{o}$ ein, wenn von einer denkbaren Verdrillung der C = C-Doppelbindung abgesehen wird. Sie sollte zudem in ungespannten Molekülen ohnehin zu vernachlässigen sein.

Man findet für die Kopplung J_{12} in (1), (2) und (4) den gut übereinstimmenden Wert von $J_{12} = 10.1 \pm 0.10$ Hz, der damit die Voraussetzung bestätigt, daß die Bindungswinkel im betrachteten Molekülteil als gleich anzusehen sind. Nur in (3) registrierten wir für J_{12} einen etwas geringeren Wert — $J_{12} = 9.61$ Hz.

Folgt man der Interpretation von Günther [16b], daß die Hauptursache für die relative Verkleinerung von J_{12} in (3) in einem

verminderten C = C-Abstand zu finden ist, so müßten die Bindungswinkel α und α' im H-C=C-H-Fragment mit denen von (1), (2) und (4) übereinstimmen.

Als weitere, von der Konformation unabhängige Kopplungskonstante kann zur Frage nach Bindungswinkeln im Molekül außer J_{12} auch $^2J_{geminal}$ herangezogen werden; daraus sind qualitative Rückschlüsse auf den H-C-H-Winkel einer Methylengruppierung zu erhalten. Eine Aufweitung dieses Winkels etwa durch Ringspannung ist nämlich mit einer Erhöhung der Kopplungskonstanten verbunden, wie es die Daten von Cyclobutan- und Cyclopentansystemen belegen [5].

Den im Cyclohexen (1) erhaltenen Wert — $^2J_{44} = -12.96$ Hz — und seine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Daten des Cyclohexans und Methylencyclohexans [13] — $^2J_{gem} = -13.05$ und -13.1 — interpretieren wir so, daß die H-C-H-Winkel der gesättigten C-Atome C-5 und C-6 in beiden Verbindungen sehr ähnlich sind. Eine entsprechende Übereinstimmung kann auch aus der geminalen Kopplung der Allylprotonen in (1) — $^2J_{33} = -17.6$ Hz — und der abgeleiteten Kopplungsgröße von (3) - $^2J = -17.3 \pm 0.4$ Hz — gefolgert werden (vgl. S.20).

Wenn man insgesamt gesehen diese zwei herausgegriffenen Arten von Kopplungskonstanten ^3J und ^2J als Stichproben dafür ansieht, in welchem Ausmaß noch andere Faktoren wie z. B. Deformationen der Bindungswinkel als Ursache für unterschiedliche Kopplungskonstanten in der untersuchten Verbindungsreihe in Betracht kommen, so wird bestätigt, daß die getroffene Auswahl der Verbindungen es erlaubt, vor allem die Variation der Diederwinkel für die gemessenen vicinalen Kopplungskonstanten verantwortlich zu machen.

E. 3.2.1 Allylsystem (sp^2-sp^3-C-Atome)

Um eine Interpretation und Auswertung der Daten vorzunehmen, werden zunächst für ein Molekülteil mit sp^2-sp^3-hybridisierten C-Atomen die freien Parameter der Karplus - Relation bestimmt. Zwar hat sich gezeigt, daß diese theoretisch abgeleitete Beziehung qualitativ allgemein gilt, doch müssen für die praktische Anwendung die Parameter in Systemen mit unterschiedlicher Hybridisierung der C-Atome jeweils neu festgelegt werden. Man kann daher die bereits bekannten Werte eines gesättigten Molekülfragmentes nicht auf das Allylsystem übertragen, für das aber exakte Karplus-Parameter noch fehlen. Zur Bestimmung dieser Parameter reicht in dem für cyclische Verbindungen allein wichtigen Winkelbereich von 0°-90° ein Wertepaar einer vicinalen Kopplungskonstante und eines Diederwinkels aus, wenn man die folgende theoretisch abgeleitete Funktionsform benutzt. Sie wird bei der Anwendung auf konkrete Probleme noch so vereinfacht, daß die Konstante $C = -0.27$ entfällt, weil bisher noch kein experimenteller Beweis für das Vorzeichen und den Absolutbetrag von C existiert.

$$J = J_0 \cdot \cos^2\vartheta - 0.27 \quad [18)] \qquad 0 \leq \vartheta \leq 90^\circ$$
$$J = J'_0 \cdot \cos\vartheta - 0.27 \qquad 90 \leq \vartheta \leq 180^\circ$$

Andere Beziehungen dieser Art, die in der Literatur erwähnt werden [67)], bieten in der Praxis keine wesentlichen Vorteile; sie zeichnen sich lediglich dadurch aus, daß im ganzen Winkelbereich von $0^\circ - 180^\circ$ eine geschlossene Funktion angegeben werden kann, die aber drei verschiedenen Parameter enthält.

An vicinalen Kopplungskonstanten stehen aus den vier verschiedenen Verbindungen (1) bis (4) mehr (fünf) Werte J zur Verfügung als zur Bestimmung des Parameters J_0 gebraucht werden. Man erhält damit die Möglichkeit zwei Ziele gleichzeitig zu errei-

chen, nämlich den einen Teil der Werte für die Eichung der Kurve heranzuziehen und eine neue Karplus-Beziehung aufzustellen und außerdem die restlichen Daten mithilfe der gewonnenen Beziehung auf Diederwinkel hin auszuwerten und damit zur Konformationsanalyse beizutragen.

Zur Aufstellung der Karplus-Relation benutzen wir hier die Kopplungskonstanten J_{23} von (1) und (3), weil für beide Moleküle die Angaben ihrer Diederwinkel in der Literatur am zuverlässigsten sind. So sind die im Falle von (3) mehrfach durchgeführten Elektronenbeugungsmessungen (EB) in sich in Bezug auf die Diederwinkel konsistent [68,69,70] und zudem besteht eine gute Übereinstimmung der EB-Daten von (1) [70] und (3) mit theoretischen Berechnungen der Konformation beider Moleküle nach der Kraftfeldmethode [72,73]. Dagegen sind die erforderlichen genauen Diederwinkel im Allylteil von (2) und (4) weniger gut für eine Eichung zu benutzen, denn die experimentellen Befunde für (2) sind in ihren Interpretationen widersprüchlich. So deuten Garbisch und Buckingham ihre in anisotroper und isotroper Phase gemessenen NMR-Kopplungskonstanten mit einem ebenen oder zumindest nahezu planaren Kohlenstoffgerüst [14,20]. Zu dieser Auffassung führt auch die Elektronenbeugungsmessung von Dallinga und Tonneman [74] sowie auch die theoretische Berechnung der Konformation von (2) [75]. Dagegen weicht nach den Daten einer neueren EB-Strukturbestimmung das Kohlenstoffgerüst wesentlich stärker von der planaren Form ab [70].

Mithilfe der neu gewonnenen NMR-Kopplungskonstanten werden wir prüfen, ob zu diesem Problem ein Betrag geleistet werden kann.

Für (4) gibt es eine vorläufige EB-Untersuchung [76]. Sie hat ergeben, daß (4) wie auch die untersuchten Moleküle (1), (2) und (3) in zwei sich rasch ineinander umwandelnden Konformationen vorliegt. Jedoch haben die Konformeren von (4) einen Enthalpieunterschied ΔH, sodaß hier nicht wie bei (1), (2) und (3) eine

Gleichverteilung – $n_1 = n_2 = 0.5$ – herrscht, stattdessen wurde für $n_1 = 0.725$ und $n_2 = 0.275$ gefunden.

Diese Messungen zeigen aber bisher ungewöhnlich große Standardabweichungen, daß man auch für die Molenbrüche mit einem relativ großen Fehler rechnen muß ($\approx 15\%$). Aus diesem Grund sollen sie unabhängig von den EB-Messungen aus den H-H-Kopplungskonstanten und der Karplusrelation berechnet werden.

Für die NMR-Kopplungskonstanten bedeutet die rasche Umwandlung der jeweils zwei Konformationen in den untersuchten Verbindungen, daß sie sich nach Gleichung I aus zwei Anteilen zusammen setzen.

$$\underline{I} \qquad J_{beob.} = J_1 \cdot n_1 + J_2 \cdot n_2$$

$$n_1 = 1 - n_2$$

n_1 = Molenbruch der Konformationen

J_1 und J_2 : Kopplungskonstanten in den Konformationen

Tab. 24: Diederwinkel und Kopplungskonstanten von Cyclohexen (1) und 1,3-Cyclohexadien (3)

Verbindung	Diederwinkel ϑ_1	ϑ_2	Kopplungskonstante [Hz]
(1)	73 (2)	43 (2)	3.75
(3)	91 (2)	29 (2)	4.46

Setzt man die in Tab. 24 zusammengestellten Daten für die Diederwinkel und Kopplungskonstanten in die Karplusrelation ein und berücksichtigt dabei, daß die beobachtete Kopplung nach Gleichung I zwei Komponenten enthält, so errechnet sich für J_o folgender

Mittelwert :

$$J_o = 11.8 \pm 0.5 \text{ Hz}$$

Der angegebene Fehler dieser Konstante resultiert aus den möglichen Fehlern der Diederwinkel, für die maximal 2^o angenommen wurden.

Wir besitzen jetzt eine Beschreibung der Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstante vom Diederwinkel in der "Karplus-Form" für ein Allyl-Vinyl-System.

II
$$J = 11.8 \pm 0.5 \quad \cos^2\vartheta - 0.27 \qquad 0^o \leq \vartheta \leq 90^o$$
$$J = 12.8 \pm 0.5 \quad \cos^2\vartheta - 0.27 \qquad 90^o \leq \vartheta \leq 180^o$$

Zur Definition der Funktion im Winkelbereich von 90^o bis 180^o wurde die Kopplungskonstante von 1-Penten $J = 6.22$ Hz benutzt [59].

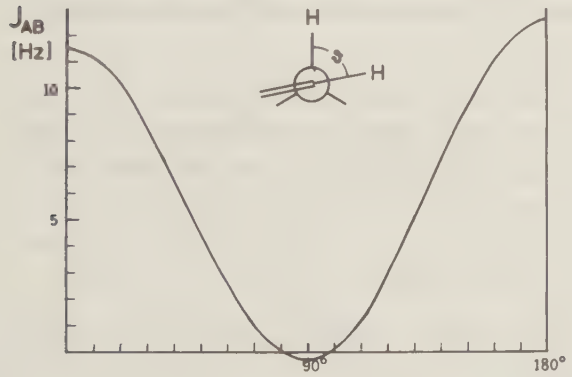


Abb. 31 : Karplus-Relation für ein Vinyl-Allyl-System

Gleichwertig mit diesem Ergebnis ist die Aussage, daß die nicht direkt gemessenen Kopplungskonstanten in den einzelnen Konformationen von (1) und (3)

$$J_{23}\ (1a) = 0.74\ \text{Hz}$$
$$J_{23}\ (1b) = 6.04\ \text{Hz}$$
$$J_{23}\ (3a) = 8.77\ \text{Hz}$$
$$J_{23}\ (3b) = -0.27\ \text{Hz}$$

betragen. Besonders auffällig ist an diesen berechneten Werten, daß im 1,3-Cyclohexadien (3) die vicinale Kopplungskonstante J_{23} (3b) wegen des Diederwinkels um 90° einen negativen Wert haben sollte. Um diese Vorhersage experimentell zu überprüfen, wäre es erforderlich, die beiden verschiedenen Kopplungswerte J_{23} (3a) und J_{23}(3b) getrennt zu bestimmen. Dazu wären NMR-spektroskopische Messungen von (3) bei einer soweit erniedrigten Temperatur geeignet, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit beider Konformationen klein gegenüber der Relaxationszeit dieses Systems ist.

Im folgenden werden wir nun die gewonnene Karplusbeziehung II in ihrer vereinfachten Form, bei der die Konstante C vernachlässigt wird, auf die Kopplungskonstanten von (4) anwenden und den Molenbruch n_1 bestimmen.

$$\text{IIa} \quad J = 11.5 \pm 0.5 \cdot \cos^2\vartheta \qquad 0^{\circ} \leq \vartheta \leq 90^{\circ}$$

Dazu muß eine zusätzliche Voraussetzung über die Diederwinkel ϑ_1 und ϑ_2 gemacht werden, da sich aus zwei gemessenen Werten $J_{19} = 2.2$ Hz und $J_{1,10} = 6.7$ Hz nicht drei unbekannte Strukturgrößen, der Molenbruch und zwei Diederwinkel, berechnen lassen. Für diese Winkel ϑ_1 und ϑ_2 benutzen wir daher die im strukturanalogen 1,3-Cyclohexadien gefundenen Werte (vgl. Tab. 24), die

mit Gleichung III den folgenden Mittelwert des Molenbruchs n_1 von (4) ergeben :

$$\underline{\text{III}} \quad J_{beob} = n_1 \cdot J_o \cdot \cos^2 \vartheta_1 + (1-n_1) \cdot J_o \cdot \cos^2 \vartheta_2$$

$$n_1 = 0.75 \quad \text{und} \quad n_2 = 1-n_1 = 0.25$$

Der Molenbruch $n_1 = 0.725$, den die Elektronenbeugungsmessungen ergeben haben, stimmt recht gut mit dem hier unabhängig aus NMR-Daten abgeleiteten Wert $n_1 = 0.75$ überein. Allerdings sollte die Fehlerbreite unseres neuen Wertes wesentlich geringer sein, wenn neben den notwendigen Voraussetzungen allein die Unsicherheit der Karplus-Relation berücksichtigt wird (relativer Fehler : 5 %).

Aus dem Molenbruch $n_1 = 0.75$ läßt sich als Folgerung auch eine neue Bestimmung der Enthalpiedifferenz der zwei Konformationen von (4) vornehmen. Sie ergibt unter Vernachlässigung der Entropiedifferenz nach der Gleichung

$$\Delta H = R \cdot T \cdot \ln \frac{n_1}{n_2}$$ den Wert $\Delta H = 670$ cal/Mol.

Die zweite Anwendung von Gleichung IIa , der Karplus-Relation, sollte darin bestehen, die beiden Diederwinkel ϑ_1 und ϑ_2 in den beiden Konformationen von 1,4-Cyclohexadien zu bestimmen, um damit auf die Struktur des Kohlenstoffgerüstes zu schließen. Aus den Gleichungen I und II erhält man nach Umformen und Einsetzen der Kopplungskonstanten $^3J_{23} = 3.405$ Hz folgende Beziehung :

$$\cos^2 \vartheta_1 + \cos^2 \vartheta_2 = 0.593 \pm 0.012$$

Diese Gleichung ergibt natürlich nur dann eine eindeutige Lösung, wenn eine weitere Beziehung zwischen ϑ_1 und ϑ_2 besteht, die sinnvollerweise durch zusätzliche Annahmen über den H-C-H-Winkel

zu erhalten ist. Für eine Reihe von verschiedenen H-C-H-Winkeln α haben wir die zugehörigen Diederwinkel bestimmt und in Tab. 25 zusammengestellt. Außerdem sind auch die daraus abgeleiteten Diederwinkel τ der C =C-Doppelbindungen eingetragen, die die Planarität des Kohlenstoffgerüstes widerspiegeln. Dabei wurde für die Spalte der τ -Werte vorausgesetzt, daß die olefinischen Protonen in der Doppelbindungsebene liegen, eine Annahme , die auch den Strukturuntersuchungen von Dallinga zugrundelag. In der Reihe der τ'-Werte dagegen wurde auf diese Annahme verzichtet und entsprechend der Elektronenbeugungsmessung von Oberhammer [70] für die mittlere Abweichung der Olefinprotonen aus der C = C-Ebene ein Winkel von $\varepsilon = 175^{\circ} \pm 3^{\circ}$ (vgl. Abb. 32) angenommen.

Tab. 25 : Diederwinkel im 1,4-Cyclohexadien [a, b]

H-C-H-Winkel	Diederwinkel			
H_6-C_6-$H_{6'}$ α	H_1-C_1-C_6-H_6 ϑ_1	H_1-C_1-C_6-$H_{6'}$ ϑ_2	C_2-C_1-C_6-C_5 τ(c)	τ(d)
102	– [e]	– [e]	–	–
104	60.5 (2)	54. (2)	176.5 (2)	171.5 (3)
106	69. (2)	47. (2)	169. (2)	164. (3)
108	74. (2)	44. (2)	165. (2)	160. (3)
110	77.5 (2)	42.5 (2)	162.5 (2)	158.5 (3)
112	80.5 (2)	41. (2)	160. (2)	155. (3)
EB [70] 109.8 (4)	76. (4)	43. (4)	–	159.3 (0.7)
EB [74] 103. (2)	57. (2)	57 (2)	180	–

a) die Fehler sind in ( ) angegeben, sie resultieren aus der Unsicherheit der abgeleiteten Karplusrelation ; alle Winkel auf 0.5° gerundet.
b) Zur Definition der Diederwinkel vgl. Abb. 32
c) $\varepsilon = 180^{\circ}$
d) $\varepsilon = 175 \pm 3^{\circ}$
e) Gleichung ist nicht lösbar

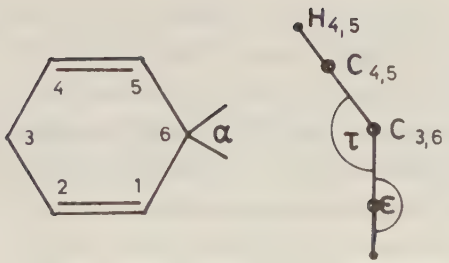


Abb. 32 : Strukturparameter von 1,4-Cyclohexadien

Aus Tab. 25 ersehen wir, daß die gemessenen Kopplungskonstanten mit den beiden verschiedenen Vorstellungen über die Struktur von (2), der nahezu ebenen und stärker gefalteten Form des C-Gerüstes, im Einklang zu bringen sind, und zwar für jeweils vernünftige H-C-H-Winkel α . Erst wenn diese Größe α genau festgelegt ist, kann mit den vorliegenden Daten eindeutig auf die Diederwinkel geschlossen werden und die Frage nach der Struktur des C-Gerüstes exakt beantwortet werden. Setzt man jetzt für α den aus NMR-Messungen in anisotroper Phase erhaltenen Wert von 107^{o} ein [20], so ergibt sich als Resultat eine signifikante Abweichung der beiden Doppelbindungsebenen von der planaren Struktur (vgl. Abb. 32), sie ist aber im Vergleich zu der genannten neueren Elektronenbeugungs-Messung etwas weniger ausgeprägt.

E. 3.2.2. Äthansystem (sp^3-sp^3-C-Atome)

Die Abhängigkeit einer vicinalen Kopplungskonstante vom Diederwinkel ist in gesättigten C_6-Ringgerüsten bereits intensiv untersucht worden, und zwar besonders durch die Analyse des Tieftemperaturspektrums vom Cyclohexan. Dabei haben Garbisch und Griffith [13] folgende Ergebnisse erhalten: $^3J_{aa} = 13.12$, $^3J_{ae} = 3.65$ und

$^3J_{ee}$ = 2.95 sowie $J_{tr} = (J_{aa} + J_{ee}) / 2 = 8.05$. Damit werden die Parameter einer Karplus-Relation hinreichend definiert und man erhält die Beziehungen IVa und IVb, die es gestatten, die von uns neu bestimmten Kopplungskonstanten im Methylen-Molekülfragment von (1) und (3) einzusetzen und die zugehörigen Diederwinkel zu bestimmen. Dabei liegt als Voraussetzung zugrunde, daß die axial-axial-Position der Protonen im Cyclohexan exakt einem Diederwinkel von 180° entspricht. Nur mit dieser Bedingung ist es möglich, die Diederwinkel im Cyclohexan aus den gemessenen Kopplungswerten zu berechnen [13].

IVa $\quad J = 12.75 \cdot \cos^2 \vartheta \quad 0^\circ \leq \vartheta \leq 90^\circ$

IVb $\quad J = 13.12 \cdot \cos^2 \vartheta \quad 90^\circ \leq \vartheta \leq 180^\circ$

Bei der Gegenüberstellung der cis- und trans-Kopplungswerte vom Cyclohexan mit den erhaltenen Daten im gesättigten Molekülteil von (1) fällt besonders auf, daß $^3J_{34} = 5.67$ und $^3J_{34'} = 6.77$ von (1) sich wesentlich weniger unterscheiden als die entsprechenden Werte $^3J_{45} = 2.95$ und $^3J_{45'} = 8.82$, die ihrerseits gut mit den Werten im Cyclohexan selbst korrespondieren ($J_{cis} = 3.65$ und $J_{tr} = 8.05$).

Wie ist dieser experimentelle Befund auf der Grundlage der Karplus-Relation zu erklären ?

Als Ursache scheidet eine Veränderung des H-C-H-Winkels aus, wie aus den geminalen Kopplungskonstanten abgeleitet wurde. Dagegen läßt sich aber diese Besonderheit von J_{34} und $J_{34'}$ deuten, wenn man bei konstant gehaltenem H-C-H-Winkel die beiden CH_2-Gruppen gegeneinander um einen Winkel ω dreht.

Eine Drehung im Sinne von Abb. 33b wird eine Verkleinerung von ϑ_{ae} nach sich ziehen und damit aber zu einer größeren Kopplungskonstante $J_{ae} = J_{34}$ führen, die dann automatisch verbunden ist mit einem geringeren Wert von J_{ee} und J_{aa}-$(J_{ee} + J_{aa})/2 = J_{tr} = J_{34'})$.

Die Drehung einer Methylengruppe in entgegengesetzter Richtung (vgl. Abb. 33c) wird aber zu einem größeren Winkel ϑ_{ae} führen, der nach der Karplus-Beziehung sich in einer kleineren Kopplungskonstante äußern wird. Dieser Fall ist für die Kopplung J_{45} von (1) gegeben, denn der gemessene Wert ist kleiner als im Cyclohexan.

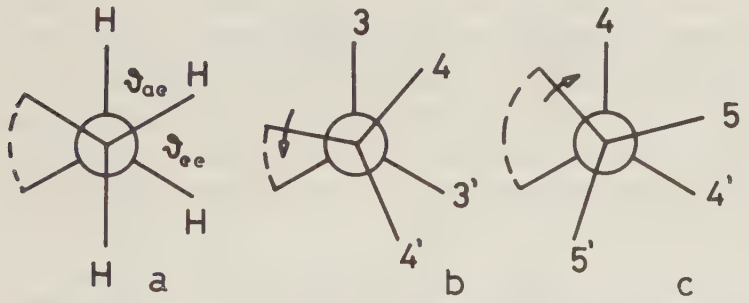


Abb. 33 : Diederwinkel in einem CH_2-CH_2- Molekülfragment

Um den Betrag des Drehwinkels ω zu erhalten, wurde zunächst für J_{34} von (1) der zugehörige Diederwinkel ϑ_{ae} bestimmt, dessen Abweichung von ϑ_{ae} im Cyclohexan direkt den Winkel ω ergibt. Da mit diesem gewonnenen Diederwinkel bei konstantem H-C-H-Winkel auch ϑ_{ee} ($\vartheta_{ee} = 180 - 2\,\vartheta_{ae} - \omega$) definiert wird, bietet sich damit die Möglichkeit, die Kopplungskonstante $J_{tr} = (J_{aa} + J_{ee})/2$ zu berechnen und aus der Konsistenz mit dem experimentell gefundenem Wert ein Maß dafür zu erhalten, inwieweit die Voraussetzungen über den H-C-H-Winkel gerechtfertigt sind. Die Resultate und die entsprechende Rechnung für J_{45} und $J_{45'}$ sind in der nachfolgenden Tab. 26 aufgeführt.

Tab. 26: Diederwinkel und Kopplungskonstanten im Cyclohexen (1) und Cyclohexan

Diederwinkel		ϑ [Grad]	ω [Grad]	$^3J_{exp}$ [Hz]	$^3J_{ber}$ [Hz]
Cyclohexan:	ae	57,65		3,65	–
	ee	61,2	0	2,94 (8,05)	–
	aa	180,9		13,13	–
Cyclohexen:					
$H_3C_3C_4H_4$	ae	48,2		5,67	5,67
$H_3C_3C_4H_{4'}$	ee	70,5	−9,5		
$H_3C_3C_4H_{4'}$	aa	170,5		6,77	7,09 (1,4 / 12,76)
$H_4C_4C_5H_5$	ae	61,3		2,94	2,96
$H_4C_4C_3H_{5'}$	ee	57,55	+4	8,81	8,36 (3,7 / 13,06)
$H_4C_4C_5H_{5'}$	aa	184,0			

Aus der guten Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Daten der Tab. 26 folgt aus den vicinalen Kopplungskonstanten im Cyclohexen, daß einerseits zwischen den Protonen $H_{3,3'}$ und $H_{4,4'}$ im Vergleich zum Cyclohexan eine Drehung der zwei Methylengruppen gegeneinander erfolgt, die in der Abb. 33a schematisch wiedergegeben ist; dagegen kann aus den Werten J_{45} und $J_{45'}$ auf eine Drehung im umgekehrten Sinne (vgl. Abb. 33c) geschlossen werden.

Die Frage, ob auch die Kopplungskonstanten im 1,3-Cyclohexadien in ähnlicher Weise zu interpretieren sind, ist insofern schwieriger zu beantworten, als aus dem Spektrum keine eindeutige Zuordnung der zwei gemessenen Werte $^3J = 10.96$ und $^3J' = 8.74$ zu den beiden verschiedenen Kopplungskonstanten $J_{cis} = (J_{ae} + J_{ae})/2$ und $J_{tr} = (J_{aa} + J_{ee})$ zu erhalten ist. Die von Cooper[15] und Mitarb.

im strukturell verwandten Benzocyclohexadien-1,3, dem 1,2-Dihydronaphthalin, getroffene Zuordnung für diese zwei Kopplungskonstanten $^3J_{cis}$ = 9.37 und $^3J_{tr}$ = 7.09 sollte aus den gleichen spektroskopischen Gründen ebenso wie bei (3) willkürlich sein.

Ein Argument dafür, daß die in der Tab. 24 gewählte Zuordnung $J_{cis} < J_{trans}$ das Richtige trifft, wird durch die Daten im cis-Tricyclo[5.1.0.$0^{2,4}$]oktan geliefert, denn auch in dieser σ-homologen Verbindung von (3) ist die cis-Kopplung $^3J_{cis}$ = 5. kleiner als $^3J_{tr}$ = 8.5 . Dieses Ergebnis entstammt einer numerischen Auswertung des Übersichtsspektrums . Außerdem spricht für die hier vorgenommene Zuordnung auch die Untersuchung von Cook[77], der mit den Daten substituierter 1,2-Dihydronaphthaline zur gleichen Schlußfolgerung kam.

Dennoch haben wir für beide Möglichkeiten der Zuordnung von J_{cis} und J_{tr} mithilfe von Gleichung IV die zugehörigen Diederwinkel bestimmt. Im Gegensatz zu den Daten von (1) hat sich dabei gezeigt, daß man zu keiner Lösung kommt, wenn nur eine Drehung der CH_2-Gruppen gegeneinander zugelassen wird. Stattdessen muß man auch den H-C-H-Winkel variieren, um die Gleichung II zu erfüllen. Ein überraschender Befund war dabei, daß nur wenn für J_{cis} die größere Kopplung in die Rechnung eingesetzt wurde, überhaupt eine sinnvolle Lösung mit den folgenden Diederwinkeln zu erhalten war :

Diederwinkel	ϑ [Grad]	J_{ber} [Hz]	J_{exp} [Hz]
ϑ_{ae}	22.05	10.957	10.957
ϑ_{ee}	127.6	8.73	8.73
ϑ_{aa}	189.3		

Für den daraus abgeleiteten H-C-H-Winkel folgt dann aber der sicherlich unrealistische Wert von ca. 140°, der nicht vereinbar ist mit den Ergebnissen der Strukturbestimmungen von (3).

Die ungewöhnlichen vicinalen Kopplungskonstanten $^{3}J_{tr}$ und $^{3}J_{cis}$ von (3) lassen sich demnach nicht zwanglos auf der Grundlage von Gleichung IV interpretieren ; man muß vielmehr annehmen, daß in (3) noch andere Faktoren diese Kopplungskonstanten beeinflussen, wobei eine Ursache in Winkeldeformationen liegen könnte, die die lokale C_{2v}-Symmetrie des Kohlenstoffatoms verändern. Außerdem wirken möglicherweise die zwei Doppelbindungen als elektronegative Substituenten, so daß die Kopplungswerte $^{3}J^{1}$ im Vergleich zum Cyclohexan zu groß ausfallen (vgl. E 3.1).

Eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntnis dazu würde die exakte Bestimmung der relativen Protonenanordnung in den hier betrachteten Verbindungen mithilfe von NMR-Messungen in nematischer Phase erbringen können.

E. 3.2.3 1,3-Butadiensystem (sp^2-sp^2-hybridisierte C-Atome)

Zahlreiche Verbindungen mit dem Kohlenstoffgerüst des 1,3-Cyclohexadiens wurden bereits auf den Zusammenhang zwischen vicinalen Kopplungskonstanten und Struktur-Parametern hin untersucht [78]. Dabei wurde jedoch im allgemeinen der Einfluß der Substitution eines Protons gegen ein Kohlenstoffatom vernachlässigt. Zur experimentellen Überprüfung, inwieweit diese Näherung für Methylgruppen gerechtfertigt ist, haben wir die NMR-Spektren von zwei weiteren Vertretern (6) und (7) dieser Substanzklasse analysiert.

Die ermittelten Daten von (7) werden sicherlich beide Effekte, den der Substitution und den der gegenüber (3) veränderten Proto-

nenanordnung widerspiegeln. In (6) aber sollte nur der Substituenteneffekt der vier Methylgruppen wirksam sein, von dem seinerseits in (7) die gleiche Größenordnung erwartet wird,und zwar aufgrund der gleichen Anzahl von C-Atomen. Dieser Substituenteneinfluß ist jedoch für $^3J_{11'}$ schon so weit abgeklungen ($^3J_{11'}$ (3)– $^3J_{11'}$ (6) = 0.05), daß man ihn vernachlässigen kann und der gemessene Wert $^3J_{11'} = 5.314$ in (7) eine direkte Bestimmung des Diederwinkels der zwei Doppelbindungsebenen erlaubt.

Wird die vicinale Kopplungskonstante $^3J_{11} = 5.314$ in die Karplus-Relation V für ein Molekülteil mit sp^2-sp^2-hybridisierten C-Atomen eingesetzt, erhält man für den Diederwinkel der zwei Doppelbindungen von (7) den Wert $\vartheta = 14.5^\circ$

$$\underline{V} \qquad J = 5{,}67 \cdot \cos^2\vartheta \qquad 0^\circ \leqslant \vartheta \leqslant 90^\circ$$

Der benutzten Gleichung V liegt hier allein der im 1,3-Cyclohexadien gemessene Wert $^3J_{11'} = 5.13$ und der Diederwinkel $\vartheta = 18^\circ$ [67] zugrunde. Aus den NMR-Daten von (7) folgt demnach, daß die Doppelbindungen von (7) gegenüber (3) um 3 - 4° eingeebnet sind. Der Unterschied ist so signifikant, daß er sicher auch an den Daten einer Strukturbestimmung von (7) (EB oder MW-Messungen) erkennbar sein wird.

Als Ausblick sei hier erwähnt, daß unsere Kenntnis vom Zusammenhang zwischen dem Kopplungswert und dem Diederwinkel für die Interpretation der vicinalen Kopplungskonstanten durch die Tieftemperaturmessungen vom Cyclohexan erweitert wurde und deshalb auch entsprechende Messungen für die hier betrachteten Moleküle (1), (2), (3) und (4) wertvoll wären. So würden statt des hier erhaltenen Mittelwertes $J_{tr} = (J_{aa} + J_{ee})/2$ die beiden Kopplungsgrößen J_{aa} und J_{ee} für sich zu erhalten sein; damit wäre die Genauigkeit der abgeleiteten Karplus Beziehungen zu steigern.

Im Gegnsatz zur Aktivierungsenergie von Cyclohexan ist diese Energie,

die die Konformationsumwandlung hemmt, in den cyclischen Olefinen aber wesentlich geringer. Sie beträgt im Cyclohexen ca. 5.4 Kcal/Mol [79] und daher würde sich der Umwandlungsprozeß erst bei -160° und darunter genügend verlangsamen, daß NMR-Spektren der einzelnen Konformationen aufgenommen werden können.
Es ist jedoch bisher aus experimentellen Gründen unmöglich bei dieser tiefen Temperatur Hochauflösungs-Spektroskopie zu betreiben ; sie aber ist für die Bestimmung der NMR-Parameter von komplexen Spinsystemen notwendig.

F. Synthese der NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen

F. 1. Auswahlprinzipien für die Synthesemöglichkeiten von deuterierten Verbindungen

Die spektroskopischen Überlegungen zur Auswahl der Deuterierten Verbindungen von (1), (2), (3) und (4) hatten gezeigt, daß besonders die in Abb. 2 aufgeführten Substanzen für die Ziele dieser Arbeit geeignet waren.

Bevor auf die Synthese dieser Substanzen eingegangen wird, sollen zunächst die präparativen Gesichtspunkte geschildert werden, die die Auswahl der deuterierten Verbindungen mitbestimmt haben. Außerdem werden alternativ dazu einige Reaktionsmöglichkeiten zur Darstellung von markierten Verbindungen der untersuchten Substanzklassen vorgestellt und anhand von Beispielen diskutiert (Reaktionstyp I bis III).

Bei der Syntheseplanung von isotropenmarkierten Substanzen sind neben den allgemein üblichen Forderungen wie z. B. nach hoher Ausbeute und guten Isolierungsmöglichkeiten, zusätzliche Punkte zu berücksichtigen, die sich aus dem Preis und der Verfügbarkeit des eingesetzten markierten Materials ergeben.

1. Jede Synthese ist besonders daraufhin zu prüfen, ob die Markierung mit dem Isotop eindeutig verläuft oder ob mehrere Isotopomere als Endprodukt erhalten werden. So verursachen z. B. Umlagerungsreaktionen oft, daß das ursprünglich spezifisch eingebaute Isotop im Produkt an mehreren Positionen erscheint. Ebenso erhält man unterschiedlich deuterierte Produkte durch statistisch kontrollierte Austauschreaktionen von C-H-aciden Verbindungen.

2. Große Vorteile bietet eine Synthese, wenn die gesamte Reaktionsfolge mehrere gewünschte Produkte liefert. Das kann sowohl durch eine lineare als auch eine divergente Synthese erreicht werden, wobei die Vor- und Nachteile für jeden speziellen Fall einzeln diskutiert werden müssen.

$A \longrightarrow P(1) \longrightarrow P(2) \longrightarrow \cdot\cdot$

$A \longrightarrow \begin{matrix} P(1) \\ P(2) \\ \cdot\cdot \end{matrix}$

Lineare und divergente Synthese

A = Ausgangsverbindung

P = Produkt

3. In einer Mehrstufenreaktion sollte der Einbau des Isotops erst gegen Ende der Umsetzungssequenz erfolgen, damit die bei jedem Reaktionsschritt unvermeidlichen Ausbeuteverluste das eingesetzte Isotopenmaterial nicht so sehr betreffen. Diese Anforderung an die Syntheseplanung gilt besonders, wenn die meist recht kostspieligen ^{13}C und ^{2}H markierten Feinchemikalien eingesetzt werden, ist aber dagegen weniger bedeutsam bei Verwendung einfacher Substanzen wie z. B. Deuteriumoxyd.

F.2 Synthese der deuterierten Kohlenwasserstoffe von Cyclohexen (1), 1,4 und 1,3-Cyclohexadien (2), (3) und 2-Bicyclo(4.1.0)hepten (4)

Die zahlreichen in der Literatur beschriebenen Methoden zur Synthese der Grundkohlenwasserstoffe (1), (2), (3) und (4) lassen sich in ein Schema einordnen, das in Tab. 27 wiedergegeben ist und die formalen Syntheseprinzipien zeigt, mit denen man einen Kohlenstoffring mit sechs C-Atomen erhalten kann. Für den Aufbau eines cyclischen Kohlenstoffgerüstes aus Untereinheiten (I bis III) sind dabei nur Umsetzungen mit jeweils zwei Reaktanten berücksichtigt

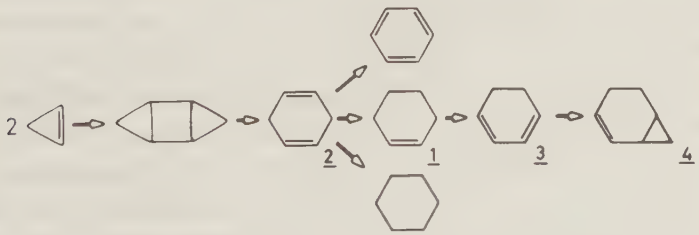
und solche Reaktionstypen aber nicht mit aufgenommen, bei denen mehrere Reaktionspartner gleichzeitig reagieren, wie es z. B. bei der Benzol-Synthese aus Acetylen nach Reppe[80] denkbar ist.

Tab. 27 : Formale Synthese eines C_6-Ringgerüstes

Reaktions-Typ	I	II	III	IV	V
C-Atome der Reaktanten	3 + 3	4 + 2	5 + 1	6 + 0	7 – 1

Als ein Beispiel für den Reaktionstyp I in dem formalen Schema sei eine kürzlich veröffentlichte Reaktion genannt[81], bei der Cyclopropen in einer [2 + 2]-Cycloaddition zu Tricyclo[3. 1. 0. $0^{2,4}$]hexan dimerisiert wird.

I



Aus dem Zwischenprodukt Tricyclohexan kann durch eine thermische Isomerisierung 1,4-Cyclohexadien (2) erhalten werden, das seinerseits mithilfe bekannter Standardreaktionen die Darstellung von Benzol, Cyclohexan, sowie die der Verbindungen (1), (3) und (4) ermöglicht. Diese Synthese könnte somit eine attraktive Methode zur Darstellung von deuteriummarkierten (auch ^{13}C) C_6-Cyclen eröffnen, wenn die Probleme der Einführung des Deuteriumisotops auf der Stufe des 3-Chlorcyclopropens gelöst sind und die Frage beantwortet

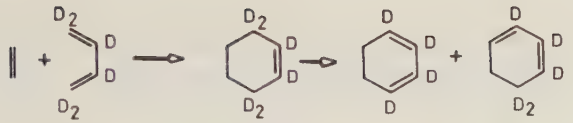
ist, wie die Isotopenverteilung nach der Cyclisierung zum Cyclopropen aussieht. Beide Reaktionsschritte, die Darstellung von Cyclopropen aus 3-Chlorpropen [82] und die Dimerisierung verlaufen mit hoher Ausbeute.

Sehr weitreichende präparative Möglichkeiten zur Darstellung von Alicyclen bietet bekanntlich die Diels-Alder-Reaktion, mit der C_2-Dienophile und C_4-Dien-Untereinheiten verknüpft werden (vgl. Reaktionstyp II der Tab. 27).

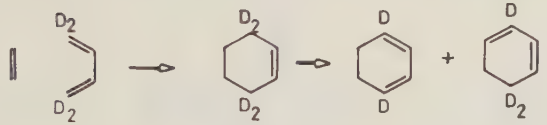
E. W. Garbisch und J. M. G. Griffith haben diese Reaktion zur Synthese von [1, 2, 3, 3', 6, 6'-D_6]-Cyclohexen benutzt, wobei die Autoren von perdeuteriertem Butadien und Äthylen ausgegangen sind [13]. Werden verschiedene symmetrisch deuterierte Ausgangsverbindungen eingesetzt, so sind die in der Reaktionsübersicht (IIa-d) aufgeführten Isotopomere vom Cyclohexen (1) zugänglich. Nicht berücksichtigt in dem Übersichtsschema sind dagegen Synthesemöglichkeiten ausgehend von Butadien oder Äthylen mit unsymmetrischer Deuterierung, da die Darstellung solcher Moleküle einen hohen präparativen Aufwand erfordert. Das Reaktionsschema (II a -d) zeigt zusätzlich auch die 1,3-Cyclohexadiene, die sich von den Cyclohexenen durch Standardreaktionen (z. B. Allylbromierung und HBr-Abspaltung) ableiten. Außerdem werden hier ebenfalls die Isomerisierungsprodukte von Radikalzwischenstufen mit aufgeführt, die bei der Reaktion von N-Bromsuccinimid (NBS) mit Cyclohexen möglich sind [83].

Obwohl zahlreiche unterschiedlich deuterierte Verbindungen der Grundsysteme von (1) und (3) mithilfe des Reaktionstyps II erhalten werden können, haben wir diesen Weg nicht gewählt, da er einige Nachteile hat. In keinem der aufgeführten Fälle tritt nämlich ein Cyclohexen auf, das unsymmetrisch deuteriert ist und dessen NMR-Spektrum Aufschluß geben könnte über die Parameter des besonders interessierenden Methylenfragmentes (CH_2-CH_2-CH_2-CH_2).

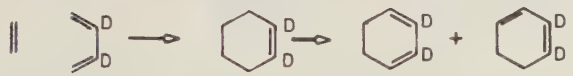
IIa



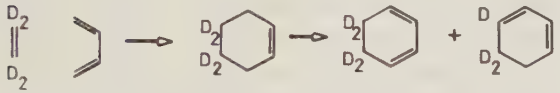
IIb



IIc



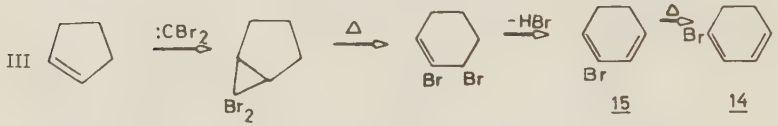
IId

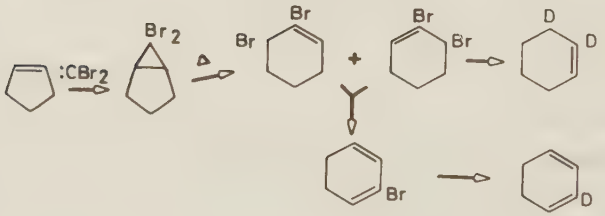


Auch sind die so erhältlichen 1,3-Cyclohexadiene mit C_{2v}-Symmetrie aus spektroskopischen Gründen weniger geeignet, NMR-Parameter zu liefern, da die Spinsysteme hoch symmetrisch sind und "scheinbar einfache" Spektren zeigen werden, wie z. B. am A_4-Spinsystem von Reaktion IIa deutlich wird. Dagegen könnten die Spektren der unsymmetrisch deuterierten 1,3-Cyclohexadiene mit C_s-Symmetrie sicherlich neues Datenmaterial ergeben, aber diese Substanzen entstehen nur, wenn die Radikalisomerisierung auch tatsächlich abläuft. Da dies in diesem Stadium der Arbeit noch fraglich war, erschien Reaktionsweg II für unsere Ziele unvorteilhaft. Außerdem blieb deswegen auch die Frage offen, ob bei einer ausgeschlossenen Cyclopropanierung zum 2-Bicyclo[4.1.0]hepten (4) ein einheitliches Produkt entsteht oder Gemische mit komplexer Spektrenüberlagerung zu erwarten sind.

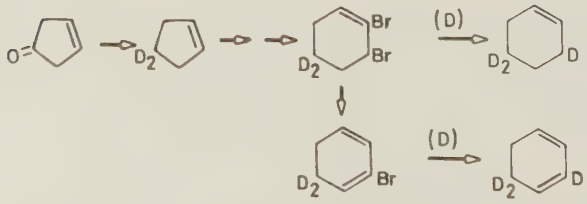
Die Synthese eines Sechsringes nach dem Muster $C_1 + C_5$ (Reaktionstyp III), wie sie beispielsweise durch eine von Bottini und Schear veröffentlichte Reaktion gelingt, hat sich für die Darstellung einiger halogenhaltiger C_6-Verbindungen als brauchbar erwiesen und

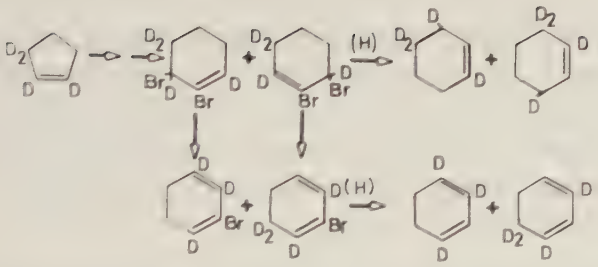
macht somit durch eine geeignete Enthalogenierungsmethode die entsprechenden Kohlenwasserstoffe zugänglich.





Setzt man deuteriertes Cylopenten ein, etwa (3,3'-D_2) oder (1,2,3,3'-D_4)-Cyclopenten, so sind zahlreiche verschieden markierte Cyclohexene und 1,3-Cyclohexadiene zu erhalten.





Einige dieser Isotopomere von (1) und (3) sind vom spektroskopischen Standpunkt aus sicher geeignet, neue Kopplungskonstanten zu ergeben, so besonders die beiden Verbindungen (2,4,5,5'-D_4)- und (1,2,4-D_3)-1,3-Cyclohexadien, doch widerspricht dieser Reaktionsweg den eingangs gegebenen synthetischen Anforderungen, denn mit den deuterierten Cyclopentenen müssen noch so zahlreiche Reaktionsschritte durchgeführt werden, daß insgesamt eine ungünstige Ausbeute an Isotopenmaterial resultieren dürfte. Da außerdem 1,4-Cyclohexadien auf diese Weise nur präparativ aufwendig darstellbar ist, schied aus diesen Gründen das Syntheseprinzip III wie auch die vorangegangenen I und II aus. Der Aufbau eines C_6-Ringes durch Verknüpfung von Untereinheiten hat sich demnach für die Ziele dieser Arbeit als weniger vorteilhaft erwiesen.

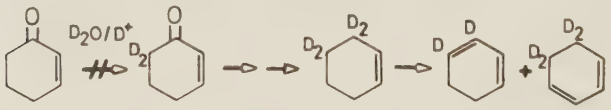
Zur Synthese der benötigten Deuterium enthaltenden Verbindungen haben wir ausschließlich den im folgenden geschilderten Reaktionsweg IV benutzt, bei dem die Synthese mit dem intakten Sechsring begonnen wird.

Man geht dabei vorteilhaft von Verbindungen aus, deren funktionelle Gruppen sowohl die Deuterierung als auch die Einführung der Doppelbindungen in einfacher Weise gestatten.

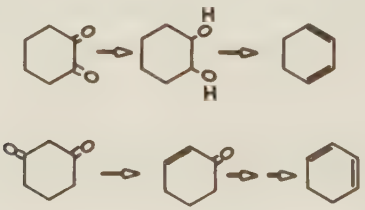
Besonders die cyclischen Ketone 2-Cyclohexenon und die isomeren Cyclohexandione sowie Cyclohexanon wurden im Hinblick auf die ge-

nannten Auswahlkriterien auf ihre Verwendungsmöglichkeiten geprüft. Als Vorteil dieser Substanzklasse sei genannt, daß einerseits für jede Carbonylgruppierung mit Reduktionsmitteln wie z. B. Lithium-aluminiumdeuterid ($LiAlD_4$) ein oder zwei D-Atome spezifisch eingebaut werden können und daß andererseits sich die α-Protonen in einer Austauschreaktion substituieren lassen; vorausgesetzt, sie besitzen C-H-Acidität und sind enolisierbar.

2-Cyclohexenon hat sich für unsere Ziele nicht einsetzen lassen, da die α-Protonen zur Carbonyl-Gruppe auch in stark mineralsaurer Lösung überraschenderweise praktisch nicht auszutauschen waren und auch der basenkatalysierte Austausch wegen möglicher Kondensationsreaktionen ebenfalls nicht günstig erschien.



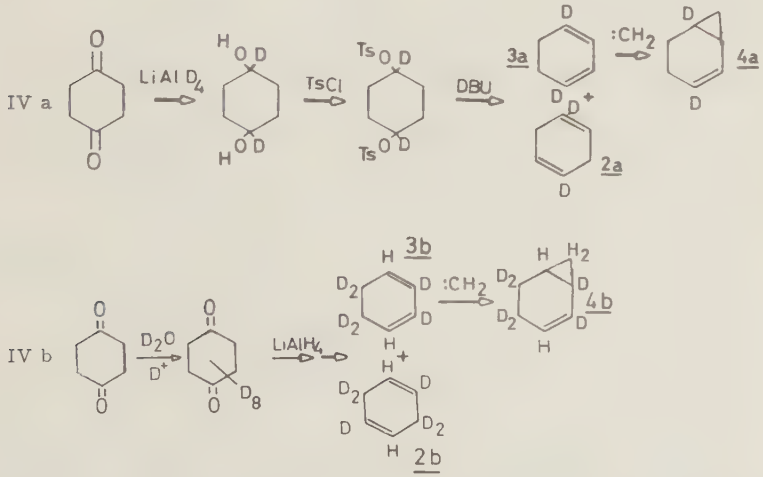
Die beiden Diketone 1,2- und 1,3-Cyclohexandion wurden ebenfalls nicht eingesetzt, weil mit ihnen nur 1,3-Cyclohexadien dargestellt werden kann, das 1,4-Dien dagegen nicht leicht zugänglich ist.



Beide Diene erhält man aber aus 1,4-Cyclohexandion durch Reduktion, Tosylierung des Alkohols und nachfolgender Eliminierung mit Stickstoffbasen wie Diazabicycloundekan (DBU) [84].
Die anschließende Reaktion von 1,3-Cyclohexadien mit Diazomethan nach Doering und Roth [85] führt dann zu 2-Bicyclo[4.1.0]hepten (4).

Diese Substanz ist auch durch Dibromcarben-addition z. B. nach Doering und Hoffmann [86] und anschließender Reduktion mit Lithium in tert. -Butanol [87] erhältlich.
Ein weiterer Vorteil von Reaktion IV liegt darin, daß sich die acht chemisch gleichwertigen Protonen des 1,4-Dions mit schwerem Wasser im saurem Medium besonders leicht durch Deuterium substituieren lassen.

Zur Darstellung eines Teils der benötigten deuterierten Substanzen wurde die Reaktion IV eingesetzt und so durchgeführt, daß in einer Reaktionssequenz $LiAlD_4$ als Deuterierungsmittel benutzt, in einer zweiten Reaktionsfolge dagegen perdeuteriertes 1,4-Cyclohexandion mit $LiAlH_4$ umgesetzt wurde, um von den drei verschiedenen Substanzen (2), (3) und (4) jeweils zwei verschiedene Isotopisomere zu erhalten.



Nur wenn der Austausch von Protonen gegen Deuteronen in der Reaktion IVb vollständig verläuft, wird man in den aufgeführten Produkten (2b), (3b) und (4b) mit eindeutiger Deuteriumsubstitution rechnen können. Bei unvollständigem Austausch entstehen dagegen zahlreiche

verschiedene 1,4-Cyclohexandione, deren Produktverhältnis als Funktion vom Deuteriumsgehalt algebraisch angegeben werden kann. Wird jetzt ein unvollständig deuteriertes 1,4-Cyclohexandion in die Reaktion IVb eingesetzt, so wird sich der gleiche Deuterierungsgrad in den Cyclohexadienen (2), (3) und auch im Bicyclohepten (4) wiederfinden, wenn die möglichen Isotopieeffekte unberücksichtigt bleiben. Genaue quantatative Untersuchungen könnten den Isotopieeffekt der Deuteriumsubstitution bei der Eliminierung (Primäreffekt) und der Cyclopropanierung (Sekundäreffekt) darlegen, der jedoch in beiden Fällen nur von untergeordneter Bedeutung sein wird. Für die Eliminierungsreaktion IVa des Ditosylates zum Dien fehlt nämlich die notwendige Voraussetzung für einen Isotopieeffekt, weil hier keine Alternative zwischen einer H-X- und D-X-Abspaltung gegeben ist, denn sie erfolgt nahezu ausschließlich aus der axial-axial-Position von H (D) und der Abgangsgruppe X.

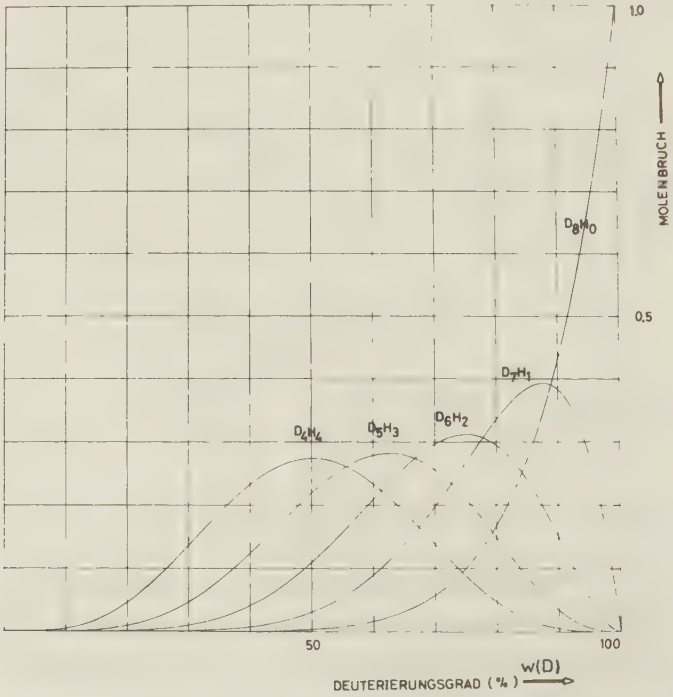


Abb. 34 : Molenbrüche n_i der Isotopomeren in Abhängigkeit vom Deuterierungsgrad -w(D) (acht austauschbare Protonen)

Die Deuteriumatome sind aber auf beide Positionen (axial-äquatorial-) statistisch gleichmäßig verteilt. Daher wird die Reaktion IV keine substanzielle Veränderung des Deuterierungsgrades bewirken.

In den Abbildungen 34 und 35 ist der algebraische Zusammenhang von Produktanteilen und Deuterierungsgrad für acht Protonen z. B. (1,4-Cyclohexandion) bzw. für sechs Protonen (1,3 und 1,4-Cyclohexadien, Bicyclo[4.1.0]hept-2-en (4)) aufgetragen. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Wahrscheinlichkeit, an den C-Atomen ein Deuteron bzw. ein Proton zu finden (w (D) bzw. w (H) = w (1-D)) für sämtliche austauschbare Positionen im Molekül gleich ist.

Die Funktionen, die für die verschiedenen Isomeren von Abb. 34 die Abhängigkeit des Molenbruchs (n_i) von dem Deuterierungsgrad (w (D)) beschreiben, haben jetzt die folgende algebraische Form, die in analoger Weise auch für Abb. 35 gilt.

$$n_1(D_8H_0) = w(D)^8$$
$$n_2(D_7H_1) = w(D)^7 \cdot w(1-D)^1$$
$$n_3(D_6H_2) = w(D)^6 \cdot w(1-D)^2$$
$$n_4(D_5H_3) = w(D)^5 \cdot w(1-D)^3$$
$$n_5(D_4H_4) = w(D)^4 \cdot w(1-D)^4$$

allgemein :

$$n(D_m H_{A-m}) = w(D)^m \cdot w(1-D)^{A-m}$$

A = Zahl der austauschfähigen Positionen

m = Zahl der D-Atome im Molekül

Wir sehen aus Abb. 34, daß bei einem Deuteriumgehalt von ≈ 86% die Maximalkonzentration von 40% des Isomeren $C_6H_1D_7O_2$ erreicht wird und die restlichen Isotopisomeren mit weniger Deuteriumatomen im Molekül zusammen nur 20% ausmachen, die zudem noch auf zahl-

reiche Isomere verteilt sind. Wird jetzt die Reaktion IV bis zum Bicyclohepten (4) durchgeführt, dann müßte es möglich sein, durch die stark unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse die einzelnen Produkte im NMR-Spektrum zu unterscheiden.

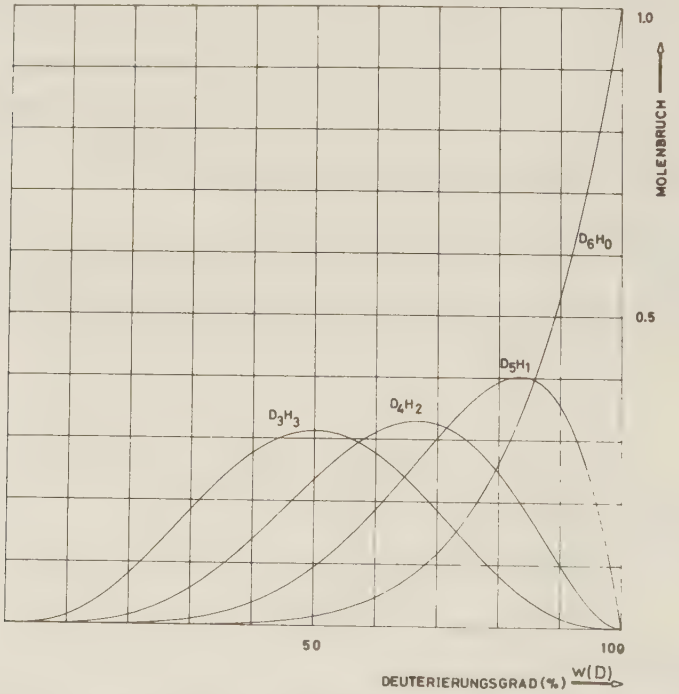
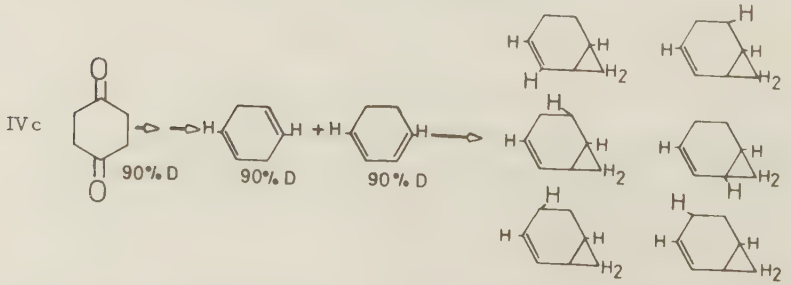


Abb. 35 : Molenbrüche n_i der Isotopomeren in Abhängigkeit vom Deuterierungsgrad w (D) (sechs austauschbare Protonen)



Tab. 14 : Zusammensetzung des Isotopengemisches (4d)

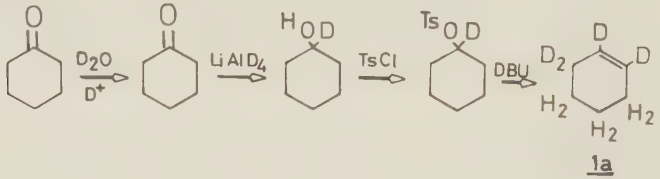
Summenformel	Molenbruch (%)	Zahl der Isomeren
$C_7H_4D_6$	40.	1
$C_7H_5D_5$	40.	6
$C_7H_6D_4$	17.	15
$C_7H_7D_3$		
$C_7H_8D_2$	3.	42
$C_7H_9D_1$		
C_7H_{10}		

Beim Reaktionsschema IV c sind nur die Substanzen aufgeführt, die NMR-spektroskopisch wichtig sind ; die vollständige Produktverteilung, wie sie nach Abb. 35, für 86% Deuterierung zu erwarten ist, ist in Tab. 14 gegeben. Obwohl das Isomerengemisch (4d) recht unübersichtlich erscheint, konnten die NMR-Spektren ohne besondere Schwierigkeiten interpretiert und analysiert werden, denn es handelt sich hier um besonders einfache Aufspaltungsmuster. Daher erübrigte es sich , zusätzlich noch weitere Versuche zu unternehmen, mit dem Ziel, die rein statistische Deuterierung im 1,4-Cyclohexandion durch gezielte Substitution zu ersetzen.

Ausgehend von deuterierten 1,4-Cyclohexadienen sind prinzipiell auch deuterierte Cyclohexene zugänglich, doch kann ein für unsere Ziele geeignet deuteriertes Cyclohexen (1a) wesentlich einfacher aus Cyclohexanon synthetisiert werden. Setzt man dieses Keton ein und tauscht die α-Carbonylprotonen gegen Deuteronen im saurem Medium aus, so kann die nachfolgende Reduktion ($LiAlD_4$) und Eliminierung des leicht erhältlichen Tosylates ein Cyclohexen ergeben, dessen Spektren aufgrund der verminderten Zahl von Symme-

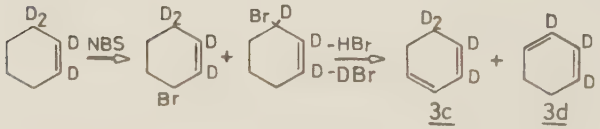
trieelementen sämtliche Kopplungskonstanten zu entnehmen sind. Darüberhinaus liefert die weitere Umsetzung von (1a) mit NBS (Allylbromierung)[89] und einer Stickstoffbase z. B. Chinolin zwei neue deuterierte 1,3-Cyclohexadiene.

IV d



1a

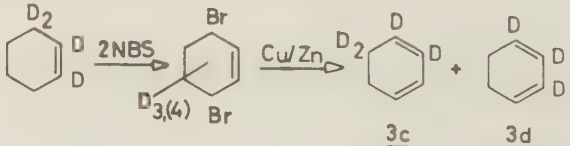
IV e



3c 3d

Parallel zu diesen Versuchen IVe, die die zwei Isotopomeren (3c) und (3d) ergaben, wurde (1,2,3,3'-D_4)-Cyclohexen (1a) auch mit zwei Äquivalenten NBS umgesetzt und mit Zink/Kupfer enthalogeniert[90]. Wenn das bei derartigen Reaktionen entstehende Allylradikal nicht umlagert, müßte als Produkt nur das einheitliche Isomere (3d) zu erhalten sein.

IV f



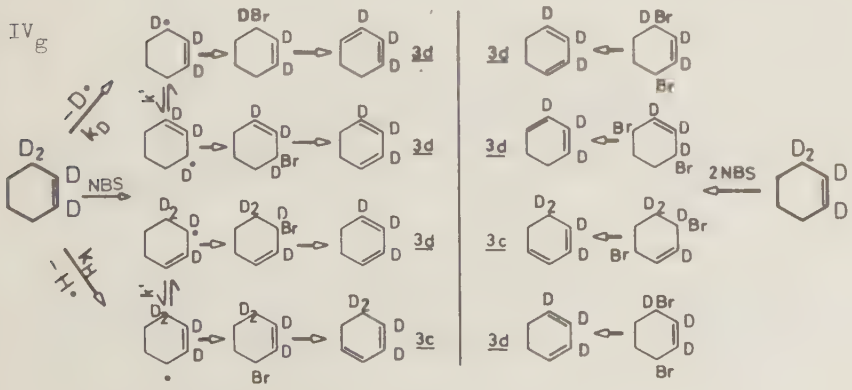
3c 3d

Tatsächlich entstand jedoch in beiden Reaktionen (IVe, IVf) das gleiche Produktgemisch (3c) und (3d) mit identischer Isotopenverteilung.

Das genaue Produktverhältnis von (3c) und (3d) haben wir aus dem NMR-Spektrum entnommen, und zwar nicht wie sonst üblich

anhand einer Integralmessung – dies war wegen der Überlagerung der beiden Spektren nicht möglich – sondern es wurde so vorgegangen, daß man zuerst durch Analyse des Spektrums die genauen Parameter ermittelte, und dann ergab der Vergleich von berechneter und experimentell gefundener Intensität von je einer Einzellinie der beiden Substanzen ihr Mengenverhältnis: 3d : 3c = 1. : 0. 88. Die massenspektroskopische Überprüfung scheiterte hier, weil neben den 1, 3-Cyclohexadienen (3c) und (3d), die sich um eine Masseneinheit unterscheiden, auch noch weniger deuterierte 1, 3-Diene vorlagen.

Der überraschende Befund, daß die zwei Synthesewege zur gleichen Produktverteilung (3c) und (3d) geführt haben, läßt sich zwanglos so deuten, daß hier eine Allylumlagerung erfolgt, die vollständig bis zum Gleichgewicht abläuft. Aus dem Reaktionsschema IVg sehen wir, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Radikalbildung bestimmt wird und die Umlagerung dagegen rasch verläuft ($k' \gg k_H, k_D$) Gestützt wird diese Deutung noch durch das NMR-Übersichtsspektrum des Zwischenproduktes (D_3 und D_4)-3-Brom-1-Cyclohexen. Es zeigt nämlich Absorptionssignale von olefinischen Protonen, die aber ihrerseits nur auftreten können, wenn eine Isomerisierung auf der Radikalstufe erfolgt.



Aus dem Mengenverhältnis von (3d) zu (3c) = 1 : 0.88 und dem zugrundegelegten Reaktionsschema IVg ergibt sich folgender primärer Isotopieeffekt der Radikalbildung

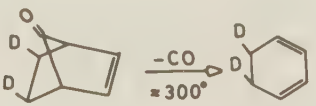
$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{2\,n_1}{n_2 - n_1} = 14.6$$

Als Fehlerquelle ist hier neben der Ungenauigkeit bei der NMR-spektroskopischen Bestimmung der Produktanteile auch die unvollständige Deuterierung zu nennen. Auf eine ausführliche Diskussion der Fehler soll jedoch an dieser Stelle verzichtet werden.

Die Umsetzung der erhaltenen 1,3-Cyclohexadiene (3c) und (3d) mit Methylencarben schien wenig sinnvoll, da als Produkt ein Gemisch von vier verschiedenen Bicycloheptenen (4) zu erwarten ist, dessen überlagerte Spektren (zwei Sieben- und zwei Sechsspinsysteme) sicherlich wegen zu hoher Liniendichte nicht mehr analysierbar sind.

Es sei noch erwähnt, daß auch durch den Abbau eines C_7-Ringsystems, Reaktionstyp V [91], ein spezifisch deuteriertes 1,3-Cyclohexadien zugänglich ist, doch wurde diese Möglichkeit nicht weiter in Betracht gezogen, da die wesentlichen Ziele mit den bisher geschilderten Synthesen erreicht worden waren.

V



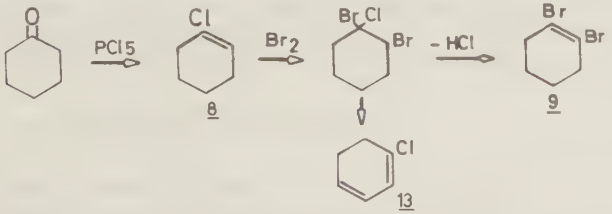
F. 3. Synthese der spektroskopisch untersuchten halogenhaltigen Verbindungen

Im folgenden wenden wir uns den Darstellungsmöglichkeiten der Halogenderivate von den Stammkohlenwasserstoffen Cyclohexen (1), sowie 1,4-Cyclohexadien (2) und 1,3-Cyclohexadien (3) zu, die wir für ^{13}C-NMR- und H-NMR-Messungen benötigten.

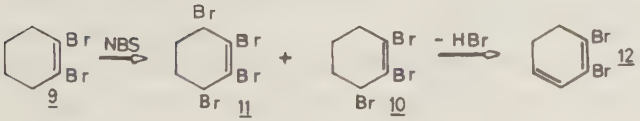
1) 1-Chlorcyclohexen (8), 1,2-Dibromcyclohexen (9), 1,2,3-Tribromcyclohexen (10), 1,2,3,6-Tetrabromcyclohexen (11), 1,2-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (12) und 1-Chlor-1,3-Cyclohexadien (13)

Die beiden Halogen-Cyclohexene (8) und (9) sind seit langem bekannte Verbindungen, deren Synthese mit guten Resultaten vorgenommen werden konnte [92]. Um die bisher nicht beschriebenen Halogenide (10), (11), (12) und (13) zu erhalten, setzten wir in vollständiger Analogie zur Darstellung von 1,3-Cyclohexadien nach Blomquist [89] (9) mit NBS und einer katalytischen Menge Brom um und erhielten sowohl das doppelt allylbromierte als auch das monobromierte Produkt (11), das seinerseits mit Basen leicht zu 1,2-Dibromcyclohexadien (12) reagierte.

VI



VII

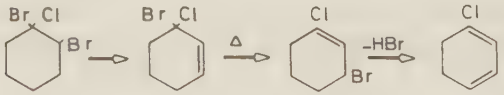


Bei der Destillation des Zwischenproduktes 1-Chlor-1,2-dibromcyclohexan unter vermindertem Druck (8 Torr) und einer Bad-

temperatur von 150°C wurde als Vorlauf eine Fraktion erhalten, aus der durch gaschromatographische Trennung 1-Chlor-1,3-Cyclohexadien (13) isoliert wurde. Die Identifizierung von (13) und (12) erfolgte auf spektroskopischer Basis anhand der NMR-, IR- und Massenspektren (IR-Spektrum von (12) und (13) : s. Spektrenanhang). Man kann die Destillationsgeschwindigkeit so einstellen, daß praktisch das Trihalogenid vollständig abgebaut wird und hauptsächlich (13) entsteht neben anderen nicht weiter untersuchten Nebenprodukten. Es erübrigt somit, andere Synthesewege auszuprobieren, wie z.B. die Darstellungsmöglichkeit, die zur analogen Bromverbindung geführt hat.

Der Reaktionsmechanismus wurde nicht eingehend untersucht, doch als Hypothese nehmen wir an, das die Bildung von (13) dadurch erklärt wird, daß nach einer HBr-Abspaltung eine Allylumlagerung erfolgt, die vielfach beobachtet wird [93]. Die zweite HBr-Eliminierung führt dann zum 1-Chlorcyclohexadien (13). Mit dem hier vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus steht im Einklang, daß das 2-Chlorisomere nicht beobachtet wurde.

VIII

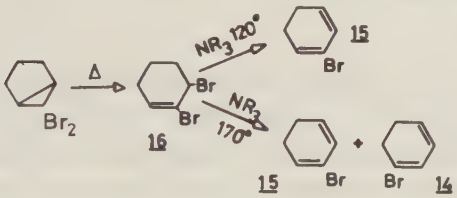


13

2) 1- und 2-Brom-1,3-cyclohexadien (14), (15) und 2,3-Dibromcyclohexen (16)

Die beiden isomeren Substanzen (14) und (15) wurden zuerst von Bottini und Schear [54] beschrieben (IR-Spektren s. Spektrenanhang). Die Autoren waren bei ihren Überlegungen zur Synthese von der Tatsache ausgegangen, daß Cyclopropanringe mit geminalen Bromatomen leicht umlagerungsfähige Systeme darstellen.

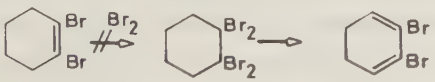
In diesem speziellen Fall wird dabei ein Bicyclo[3.1.0]hexangerüst in ein monocyclisches System überführt.



Diese Reaktion hat den großen Vorteil, daß durch geeignete Temperaturwahl (vgl. Reaktion III) bei der Eliminierung ein starker Einfluß auf das Produktverhältnis von (14) und (15) ausgeübt wird. Damit wird die notwendige Trennung der Produkte voneinander, die für die NMR-Messungen erforderlich ist, sehr erleichtert. Aus diesem Grund ist die Alternativreaktion , die von Tribromcyclohexan ausgeht und durch Eliminierung (14) und (15) ebenfalls zugänglich macht, als weniger geeignet zu bewerten, da sie die Steuerung des Produktverhältnisses nicht gestattet und zudem weniger gute Ausbeuten erreicht.

3) 2,3-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (17)

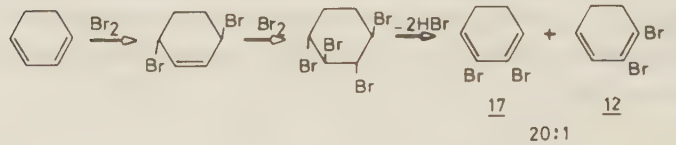
Nach der Darstellungsvorschrift für (17) in der Literatur [94] soll die Addition von Brom an 1,2-Dibromcyclohexen (9) 1,1',2,2'-Tetrabromcyclohexan ergeben, das dann seinerseits zweimal dehydrohalogeniert wird und (17) zugänglich machen soll.



17

Leider konnten die Ergebnisse dieser Autoren nicht reproduziert werden, da die Bromierung ausschließlich in Allylstellung als Substitutionsreaktion erfolgte und in wenig befriedigender Ausbeute – die Reaktion lief nur zu 20% ab – die zwei Cyclohexene (10) und (11) ergab.

Die Synthese von (17) gelang schließlich durch zweifache HBr-Abspaltung aus dem (1a, 2a, 3a, 4a)-Tetrabromcyclohexan (Schmp. 145°), das aus 1,3-Cyclohexadien und Brom gewonnen wurde. Die erschöpfende Bromierung des Diens ergibt nach Literatur-angaben[95] drei verschiedene isomere Tetrabromide mit den Schmelzpunkten 92°, 145° und 157°. Wie wir feststellten, kann das gesuchte Isomere mit dem Schmp. 145° (1a, 2a, 3a, 4a)-Tetrabromcyclohexan in hoher Reinheit dadurch erhalten werden, daß die Bromierung in zwei Stufen erfolgt, wobei man das Zwischenprodukt 3,6-Dibromcyclohexen isoliert und erneut mit Brom umsetzt.

IX 

17 12

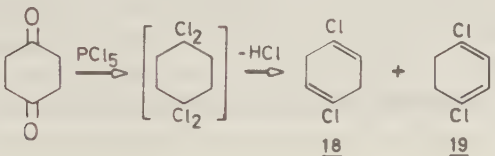
20:1

Als Nebenprodukt entsteht bei der Eliminierung zu etwa 5–8% (bezogen auf Dibromidanteil) 1,2-Dibromcyclohexadien (12).

4) 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien (18) und 1,4-Dichlor-1,3-Cyclohexadien (19)

In der Literatur ist von den beiden Substanzen (18) und (19) nur das 1,4-Dichlor-1,4-cyclohexadien (18) erwähnt, als eine Verbindung, die durch zweifache HCl-Abspaltung aus einem Tetrachlorcyclohexan

in geringer Ausbeute entsteht [96]. Beide Diene sind aber leicht erhältlich, wenn man 1,4-Cyclohexandion mit Phosphorpentachlorid in einem inerten Lösungsmittel wie Methylenchlorid oder Äther umsetzt.

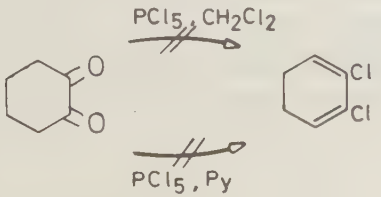
X 

18 19

Das nicht isolierte Zwischenprodukt-1,1,4,4-Tetrachlorcyclohexan reagiert bei den hier angewendeten Reaktionsbedingungen unter HCl-Abspaltung leicht zu den beiden Dichlordienen (18) und (19) weiter, die gaschromatographisch getrennt werden konnten.
Zwar ist die Reaktion X seit langem bekannt, und man hat damit 1,1,4,4-Tetrachlorcyclohexan in 2 – 4% Ausbeute erhalten [97], jedoch fehlt der Hinweis auf die Substanzen (18) und (19).

Wenn die Reaktion nicht unter Schutzgasatmosphäre (N_2) durchgeführt wird, entsteht neben den zwei Dienen auch 1,4-Dichlorbenzol, und zwar in dem Maße, wie das 1,4-Dichlor-1,3-cyclohexadien in der Produktverteilung abnimmt.

Die analoge Anwendung dieser Reaktion auf das 1,2-Cyclohexandion lieferte dagegen nicht das gewünschte 2,3-Dichlor-1,3-cyclohexadien. Stattdessen ergab die Reaktion auch in mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln immer zähflüssige, polymere Produkte, die wir nicht näher untersuchten.



G. Zusammenfassung

Es war das Ziel dieser Arbeit, den Einfluß von Strukturparametern auf H-H-Kopplungskonstanten zu ermitteln und den Substituenteneffekt von Halogenen auf die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Parameter in ungesättigten Verbindungen mit C_6-Ringgerüst zu charakterisieren. Diese bisher erst wenig untersuchten Verbindungen eignen sich für dieses Vorhaben besonders gut, weil ihre sterisch fixierten Systeme im Gegensatz zu Ketten-Aliphaten nur in zwei Konformationen vorliegen.

Um die Abhängigkeit der H-H-Kopplungskonstanten von der relativen Protonenanordnung zu bestimmen, sollte eine zur Karplus-Beziehung verwandte Relation zwischen der vicinalen Kopplungskonstanten und dem zugehörigen Diederwinkel für ein Vinyl-Allyl-System aufgestellt werden. Zusammen mit bereits bestehenden Karplus-Kurven sollte sie einen Beitrag zur NMR-Konformationsanalyse der Sechsring-Substanzen ermöglichen. Weil die hierzu benötigten Diederwinkel aus den Elektronenbeugungs-Messungen i.a. nur wenig sicher bekannt sind, ergab sich als weitere Aufgabe, diese Winkel auf unabhängigem Wege zu ermitteln. Dazu sollte die Auswertung der NMR-Spektren der in flüssig-kristallinen Lösungsmitteln orientierten Moleküle dienen.

Die Untersuchung des Substituenteneinflusses verfolgten die Fragen, wie der Effekt längs einer Kohlenstoffkette vermittelt wird, und ob die Daten eine von der Theorie geforderte alternierende Polarisation der C-C-Kette belegen.

Zur Lösung dieser Probleme haben wir NMR-spektroskopische Messungen von Protonen in isotropen und anisotropen Lösungen sowie von ^{13}C-Kernen durchgeführt. Dabei wurden im einzelnen die sehr komplexen ^{1}H-NMR-Spektren der Kohlenwasserstoffe Cyclohexen (1), 1,4-Cyclohexadien (2), 1,3-Cyclohexadien (3)

2-Bicyclo[4.1.0]hepten (4) und ferner 5,5',6,6'-Tetramethyl-1,3-Cyclohexadien (6) zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten numerisch ausgewertet. Hierzu wurden auch deuterierte Verbindungen dieser Substanzgruppe hinzugezogen, ihre Spektren vermessen und vollständig analysiert. Außerdem führten wir entsprechende Spektrenanalysen auch von einer Reihe halogenierter 1,4- und 1,3-Cyclohexadiene durch.

Von diesen beiden Verbindungsklassen und darüberhinaus von substituierten Cyclohexenen haben wir die chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Kerne erhalten können.

Die Untersuchungen in flüssig-kristallinen Phasen konzentrierten sich auf das 1,3-Butadien und besonders auf 1,3-Cyclohexadien (3) sowie auf 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien. Für die numerische Auswertung der aus den Spektren erhältlichen Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten D_{ij} entwickelten wir Rechenprogramme, die es ermöglichen, aus einem Satz Kopplungskonstanten D_{ij} eine gleiche Anzahl Strukturparameter wie Dieder- und Bindungswinkel zu berechnen. Die Totalanalyse der sehr komplizierten aber wenig aufgelösten Spektren konnte noch nicht vollständig abgeschlossen werden.

Aus der Interpretation der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten haben sich die folgenden Erkenntnisse über die spezifische Protonenanordnung in den untersuchten Molekülen und über die elektronische Beeinflussung durch Halogenatome ergeben :

1) Der Substituenteneffekt verhält sich bei Molekülen mit mehrfacher Substitution additiv und zwar sowohl für die ^{13}C-Absorptionen als auch für die H-chemischen Verschiebungen. Abweichungen von der Additivität lassen sich zumeist durch elektronische Beeinflussung der Substituenten untereinander und durch anisotrope Ab-

schirmungseffekte der C-Halogen-Bindungen erklären.

2) Die ^{13}C-chemischen Verschiebungen zeigen im 1,3-Cyclohexadiensystem keinen alternierenden Substituenteneffekt. Auf empirischer Basis korrespondieren die Daten gut mit Literaturwerten von substituierten Äthylenen .

3) Der Einfluß der Halogenatome Brom und Chlor auf die chemischen Verschiebungen erstreckt sich auf das gesamte Molekülgerüst. Der Anteil des Substituenteneffektes, der über die Bindungen hin vermittelt wird, verläuft für Protonenresonanzen teilweise alternierend, die experimentellen Daten weisen auf die theoretisch geforderte Alternanz der Polarisierung hin.

4) Im Vergleich zu den untersuchten Kohlenwasserstoffen findet man für die überwiegende Anzahl vicinaler Kopplungskonstanten in den substituierten Derivaten eine Verkleinerung ihrer Werte, wenn eine ungerade Anzahl von Bindungen zwischen dem Substituenten und dem koppelnden Fragment liegt ; dagegen wird die Kopplung bei einer geraden Anzahl von Bindungen vergrößert.

5) Für ein Vinyl-Allyl-System wird eine neue Karplus-Relation zwischen der vicinalen Kopplungskonstanten und dem Diederwinkel aufgestellt ; sie erlaubt unabhängig von anderen Strukturbestimmungs-Methoden die Bestimmung des Konformerengemisches von 2-Bicyclo[4.1.0]hepten (4). Der Molenbruch beträgt : $x_1 = 0.75$. Außerdem zeigt diese Beziehung, daß nach den erhaltenen Daten das Kohlenstoffgerüst des 1,4-Cyclohexadiens signifikant von einer planaren Struktur abweicht ; der Diederwinkel der beiden Doppelbindungsebenen ergibt sich danach zu 165°.

6) Aus den vicinalen Kopplungskonstanten zwischen den Methylengruppen im Cyclohexen folgt, daß die Stellung der Methylenprotonen von der gestaffelten Anordnung abweicht. Gegenüber der Vergleichssubstanz Cyclohexan sind die CH_2-Gruppen gegeneinander verdreht ;

dabei wird für die Molekülfragmente C-3, C-4 und C-4, C-5 eine entgegengesetzte Drehrichtung festgestellt.

Die entsprechenden Kopplungskonstanten im 1,3-Cyclohexadien können nicht in analoger Weise ausgewertet werden. Vielmehr erfordern die Daten eine gesonderte Karplus-Relation, da die zwei Doppelbindungen offensichtlich einen bemerkenswerten Substituenteneinfluß auf die Größe der Kopplung ausüben.

7) Eine zu diesem Problem vorgenommene qualitative Auswertung der Spektren von 1,3-Cyclohexadien in flüssig-kristalliner Phase zeigt, daß in der vorgegebenen Lösung die Doppelbindungsebenen und das H-C-H-Fragment kleinere Winkel einnehmen als es die Elektronenbeugungs-Messungen ergaben.

Die hier neu erhaltenen ^{13}C- und ^{1}H-Daten und die H-H-Kopplungskonstanten machen deutlich, daß die eingesetzten spektroskopischen Methoden — die ^{13}C-Kohlenstoff-Spektroskopie und die Protonenresonanz in isotroper und anisotroper Phase — recht genaue Aussagen über die Konformation von Molekülen liefern und elektronische Störungen durch Substituenten aufspüren, die mit anderen physikalisch-chemischen Untersuchungs-Methoden entweder überhaupt nicht oder nur sehr mühevoll zu beobachten sind. Für eine weiterführende Arbeit ist zu prüfen, ob das hier angewendete Konzept, der Untersuchung von sterisch fixierten cyclischen C_6-Ringverbindungen auch auf andere cyclische Systeme übertragbar ist, um den Bereich zu erweitern, für den Aussagen über den Substituenteneffekt auf chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten möglich sind.

H Experimenteller Teil

H.1. Allgemeine Angaben

Die IR-Spektren wurden mit dem hochauflösenden Gitterspektrometer der Firma Bodenseewerk Perkin-Elmer + Co., Überlingen – Modell 225 – aufgenommen.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte benutzten wir ein Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien, Österreich. Die Werte sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts in Göttingen ausgeführt.

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Massenspektrometer CH-4 der Firma Varian-MAT, Bremen.

Für die gaschromatographischen Arbeiten standen uns die folgenden Geräte zur Verfügung :

1. Gaschromatograph Typ AGP 402 der Firma Dr. Hupe, Apparatebau, Karlsruhe (präparativer Maßstab)
2. Gaschromatograph 90 P Varian Aerograph (für präparativen und analytischen Maßstab)
3. Analytischer Gaschromatograph der Firma Varian Aerograph Typ 1740 .

Die Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren isotoper Lösungen erfolgte mit den Spektrometern A60, NV 14 und HA-100 ; der Firma Varian-Associates. Für die hierbei durchgeführte Bestimmung der einzelnen Linienfrequenzen benutzten wir einen elektronischen Frequenzzähler (Hewlett-Packard) ; als Entkopplungsgerät bei der Spektrenaufnahme deuterierter Substanzen diente ein Sender vom Typ Schlumberger, TP 40/10 .

Als inneres Stabilisierungssignal benutzten wir TMS, daß zu 20% in der Meßprobe gelöst war. Vor jeder NMR-spektroskopischen Messung wurde die Meßlösung mit Argon gespült und versiegelt.

Die ^{13}C-Spektren haben Dr. S. Braun und Mitarb. von der TH in Darmstadt mit einem Varian XL-100 Spektrometer in der Fourier-Transform Technik gemessen.

Die Untersuchungen in flüssig-kristallinen Lösungen schließlich erfolgten mit einem Varian 220 MHz-Gerät mit supraleitendem Magneten bei der BASF im CW-Betrieb ohne Frequenzstabilisierung.

Als Meßprobe wurde dazu eine Lösung von ca. 8% Substanz in N-(p-Äthoxybenzyliden)-p-n-butylanilin (EBBA) hergestellt. Die erhaltene Lösung war im Bereich von 11^{o}-21^{o} flüssig-kristallin; oberhalb 21^{o} wurde die Lösung durchsichtig (Klärpunkt).

Für die numerische Auswertung der Protonenspektren und der erhaltenen Daten, die wir an der Rechenanlage UNIVAC 1108 der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung, Göttingen, durchführten, benutzten wir neben eigenen Programmen auch eine erweiterte Version des LAOCOON II, in der auch Dipol-Dipol-Kopplungen berücksichtigt werden. Außerdem wurde von Herrn Dr. G. Schrumpf ein Programm zur Spektrenanalyse chemisch äquivalenter Kerne zur Verfügung gestellt.

H.2. Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der deuterierten Kohlenwasserstoffe erfolgte in vollständiger Analogie zu den im Abschnitt F : Synthese der Verbindungen zitierten Vorschriften für nicht deuterierte Verbindungen. Die Darstellung der bisher nicht näher charakterisierten Halogenverbindungen wird in den folgenden speziellen Darstellungsvorschrifen gegeben.

1. 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien (18) und 1,4-Dichlor-1,3-Cyclohexadien (19)

In einem 500 ml Reaktionskolben wurden unter N_2-Atmosphäre 52 g (0.25 Mol) Phosphorpentachlorid [PCl_5] in 100 ml Methylenchlorid vorgelegt und zu dieser Suspension dann bei 35° eine Lösung von 28g (0.025 Mol) 1,4-Cyclohexandion in 100 ml CH_2Cl_2 zugetropft ; dabei entwickelte sich spontan HCl-Gas. Man ließ zwei Stdn. unter Rückfluß kochen und destillierte dann das entstandene $POCl_3$ rasch über eine Spaltrohrkolonne ab. Aus dem Destillationssumpf konnten die zwei Diene (18) und (19) gaschromatographisch isoliert werden (3 m SE 30, 120°).
Neben den zwei Dienen, die nach GC im Verhältnis von ca 1 : 0.8 vorlagen, wurde noch 1-Chlorcyclohexen-4-on als Nebenprodukt (≈4% Ausbeute) isoliert.

Schmp.: (18) : 61° ; (19) : ≈ 25°

Rohausbeute : 85%

NMR-Spektrum : (18) : δ = 5.7 (m), δ = 3.0 (m) (s. Abb. 11)
(19) : δ = 5.8 (s), δ = 2.5 (s) (s. Abb. 16)

IR-Spektrum : s. Spektrenanhang

Analyse : $C_6H_6Cl_2$ (18) (149.021) Ber. : C 48.361 H 4.058 Cl 47.582
Gef. : C 48.73 H 4.02 Cl 46.78

2. Darstellung von 2,3-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (17)

a) (1e, 2e, 3e, 4e)-Tetrabromcyclohexan : Zu 20 g (0.25 Mol) 1,3-Cyclohexadien (3) in 100 ml CCl_4 gab man bei 0° bis 5° langsam eine Lösung von 20 g Brom in 50 ml CCl_4. Anschließend wurde die Lösung auf etwa 50 ml eingeengt und langsam auf 0° abgekühlt, wobei sich trans-3,6-Dibromcyclohexen als kristalliner Niederschlag absetzte. Die Ausbeute dieses Zwischenproduktes betrug durchschnittlich 60% . Als Nebenprodukte entstanden hauptsächlich 3,4-Dibromcyclohexen und cis-3,6-Dibromcyclohexen .
24 g (0.1 Mol) des aus n-Hexan umkristallisierten 3,6-Dibromcyclohexens wurden dann erneut mit einer äquimolaren Menge Br_2 in CCl_4 umgesetzt. Nach 12 stündiger Reaktionszeit hatte sich das Tetrabromid nahezu quantitativ gebildet und war als feinkristalline Substanz ausgefallen.

Schmp. : 145°, Sublimation (Äthanol)
Ausbeute : 90%

NMR-Spektrum : (100 MHz, $CDCl_3$/TMS) $\delta = 1.9$ (m), $\delta = 2.5$ (m) $\delta = 4.1$ (m)

IR-Spektrum : s. Spektrenanhang

Analyse : $C_6H_8Br_4$ (399.747) Ber.: C 18.028 H 2.017 Br 79.955
Gef.: C 18.18 H 2.12 Br 79.90

b) 2,3-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (17) : 20 g (0.05 Mol) 1,2,3,4-Tetrabromcyclohexan wurde unter N_2-Schutzgasatmosphäre zu einer Mischung von 6.3 g (≃ 0.1 Mol) Kaliumhydroxid und 50 ml Äthanol gegeben und auf 60 – 70° erwärmt. Nach wenigen Minuten sprang die Reaktion an und es bildete sich ein weißer Niederschlag von Kaliumbromid. Die Reaktionsmischung ließ man noch ca. 1 Std. bei 50° stehen und zog anschließend am Rotationsverdampfer das Äthanol ab.

Die neutralisierte und mehrfach ausgeätherte Lösung gaben wir darauf über eine 0,4 m Säule mit neutralem Al_2O_3 ; dabei diente CCl_4 als Eluierungsmittel. Die erhaltene CCl_4-Lösung lieferte dann (17) in 93-95% Reinheit (bezogen auf Dibromidanteil ; Nebenprodukt :1,2 Dibrom-1,3-cyclohexadien (12) und geringe Mengen von 1,2-Dibrombenzol).
(17) ist in reiner Form besonders in Gegenwart von Luftsauerstoff zersetzlich, aber in CCl_4-Lösung unter N_2 gut haltbar.

Ausbeute : 60%
(Nebenprodukt : Brombenzol)

NMR-Spektrum : $\delta = 2,1$ (m) s. Abb. 20
$\delta = 6,1$ (m) s. Abb. 21

IR-Spektrum : s. Spektrenanhang

Analyse : $C_6H_6Br_2$ (237.923) Ber. : C 30.29 H 2.54 Br 67.17
Gef. : C 33.66 H 3.19 Br 63.14

3. Darstellung von 1,2-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (12)

a) 1,2,3-Tribromcyclohexen (10) : Die Darstellung des hier benötigten 1,2-Dibromcyclohexens (9) folgte der im Abschnitt F.3 gegebenen Literaturvorschrift [92].
24 g (0.1 Mol) des Dibromids (9) lösten wir in 100 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff und gaben 21,2 g (0,12 Mol) N-Bromsuccinimid (NBS) hinzu und erhitzten unter Rückfluß. Die Reaktion wurde mit Benzoylperoxid und etwas elementarem Brom gestartet.
Nach der Umsetzung ließ man noch 20 min. sieden und arbeitete dann auf. Um das einfach bromierte Trihalogenid (10) vom Tetrabromid (11) abzutrennen, destillierten wir bei 1 Torr und 110° und kristallisierten anschließend aus Äthanol um.

Kp. : 110° (1 Torr)

Ausbeute : 50%

NMR-Spektrum:(10) (CCl_4, TMS)
δ = 4.9 (m, 1 H)
δ = 2.7 (m, 2 H)
δ = 2.2 (m, 2 H)
δ = 1.7 (m, 2 H)

NMR-Spektrum:(11) (CCl_4, TMS)
δ = 4.95 (m, 2 H)
δ = 2.5 (m, 4 H)

b) 1,2 Dibrom-1,3-Cyclohexadien (12) : Die Umsetzung von (10) zu (12) erfolgte nach der Standardmethode für die Eliminierung mit KOH/Äthanol. Zur Reinigung des Rohproduktes gaben wir die erhaltene Lösung über eine 0,3 m Al_2O_3-Säule (CCl_4)

Ausbeute : 70% (bezogen auf Tribromid)

NMR-Spektrum:(100 MHz, TMS)
δ = 5.8 (m, 2 H)
δ = 2.7 (m, 2 H)
δ = 2.25 (m, 2 H)

IR-Spektrum : s. Spektrenanhang

4. 1-Chlor-1,3-Cyclohexadien (13)

In einer Spaltrohrkolonne erhitzte man 55 g (0.2 Mol) 1,2-Dibrom-1-Chlor-Cyclohexan bei 8 Torr und 150° – 160° Badtemperatur. Die Wasserkühlung am Kolonnenkopf wurde so eingerichtet, daß ca. 1 ml in 1 min, bei 40 –50° überdestillierte. Es wurde ein Produktgemisch erhalten, das nach dem Gaschromatogramm (GC) vor allem 1-Chlor-1,3-cyclohexadien sowie Brom-Chlor-Cyclohexen enthielt (3 m, Trihexylphosphat, 130°)

NMR-Spektrum : (100 MHz, TMS) (s. Tab. 11)
δ = 5.91-5.63 (m, 3 H)
δ = 2.42 (m, 2 H)
δ = 2.27 (m, 2 H)

IR-Spektrum : s. Spektrenanhang

Analyse : C_6H_7Cl (114.576) Ber.: C 62.90 H 6.16 Cl 30.94
Gef. : C 63.46 H 6.22 Cl 30.36

5. Deuterierung von Cyclohexanon zu [2.2', 6.6'-D_4] -Cyclohexanon

Zu 50 g (0.5 Mol) Cyclohexanon wurde eine Lösung von 10 ml Deuteriumoxid und 0.7 g PCl_5 gegeben. Man ließ die zwei Phasen unter guter Durchmischung bei 90° 1 Std. aquilibrieren, schied dann die wässrige Schicht ab und gab eine frische Lösung D_2O/PCl_5 wieder hinzu. Dieser Prozeß wurde sooft wiederholt bis der gewünschte Deuteriumgehalt w(D) 95% erreicht war. Die Bestimmung des Deuterierungsgrades erfolgte durch die Intensitätsmessung der NMR-Signale bei δ = 2.3 und δ = 1.8 ppm (I_1/I_2 = 1/30)

Ausbeute : 70%

Die Ausbeuteverluste erklären sich dadurch, daß Cyclohexanon etwas in H_2O bzw. D_2O löslich ist. Für einen zweiten Ansatz lassen sich die bereits benutzten, mit Cyclohexanon gesättigten H_2O / D_2O-Lösungen vorteilhaft wieder verwenden.

6. Deuterierung von 1,4-Cyclohexandion

In einer Apparatur zur azeotropen Wasserabscheidung wurden 100 ml Benzol, 56 g (0.5 Mol) kristallines 1,4-Cyclohexandion, 10 ml Deuteriumoxid D_2O und 1 g PCl_5 zusammengegeben und unter Rückfluß erhitzt. In dem Maße wie das Gemisch H_2O / D_2O abgeschieden wurde, ließ man langsam frisches D_2O zutropfen, und zwar solange bis sich der gewünschte Deuterierungsgrad eingestellt hatte. Nach 2-3 Stdn. entstand dabei eine rötlich gefärbte zähflüssige Substanz. Zur Isolierung des deuterierten Cyclohexandions wurde die Lösung vom Niederschlag abdekantiert und das Benzol abgezogen. Die Gasamtausbeute an umkristallisiertem Produkt

(CCl_4) betrug 70% .

Die Bestimmung des erreichten Deuterierungsgrades während der azeotropen Destillation erfolgte, indem man ca. 5 ml der Lösung entnahm, eindampfte und darauf bei 150° und 0,2 - 0,4 Torr sublimierte.

Neben der massenspektroskopischen Bestimmung ergab die Integration des NMR-Signals bei $\delta = 2$. dann im Vergleich zu einer Eichlösung den Deuterium-gehalt.

Die dreieinhalbfache molare Menge D_2O reichte aus, um ein 1,4-Cyclohexandion mit 96 - 97% D zu erhalten.

Spektrenanhang

IR-Spektren

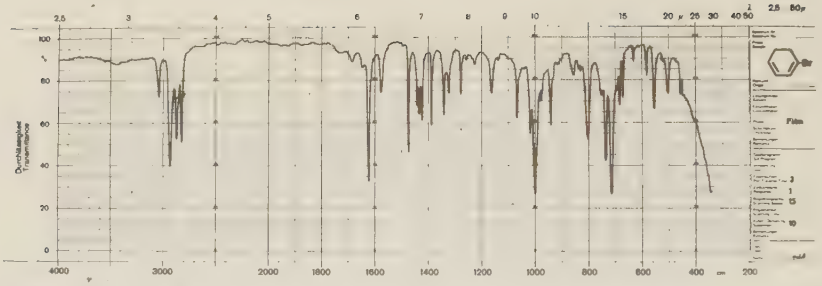


Abb. 36 : IR-Spektrum von 1-Brom-1,3-Cyclohexadien (14)

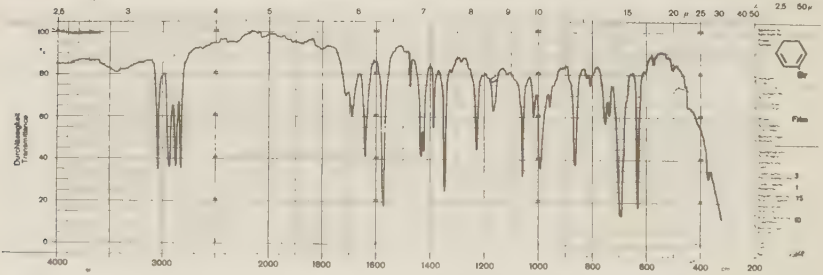


Abb. 37 : IR-Spektrum von 2-Brom-1,3-Cyclohexadien (15)

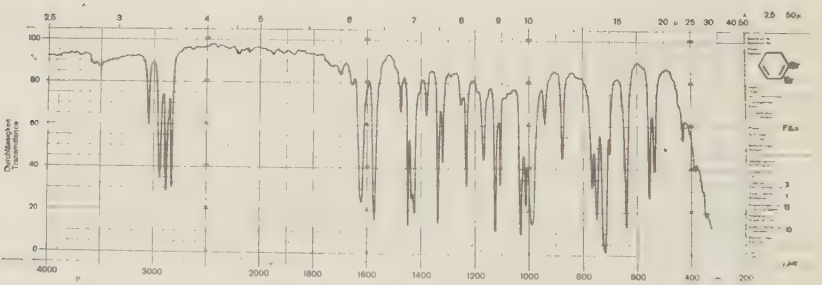


Abb. 38 : IR-Spektrum von 1,2-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (12)

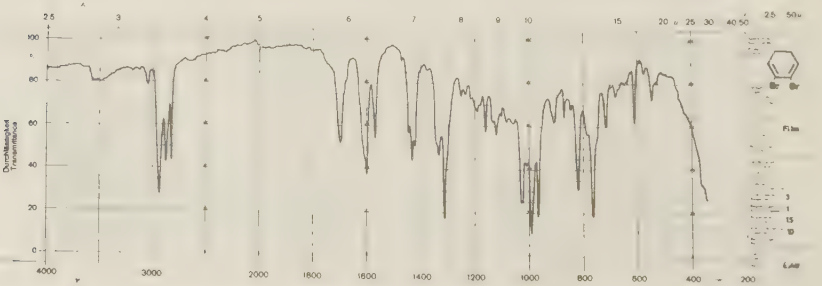


Abb. 39 : IR-Spektrum von 2,3-Dibrom-1,3-Cyclohexadien (17)

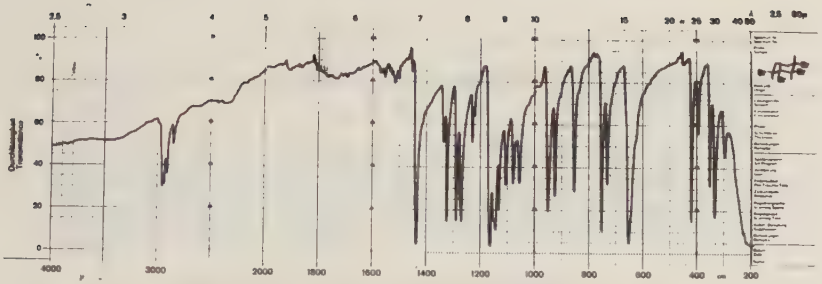


Abb. 40 : IR-Spektrum von 1,2,3,4-Tetrabromcyclohexan

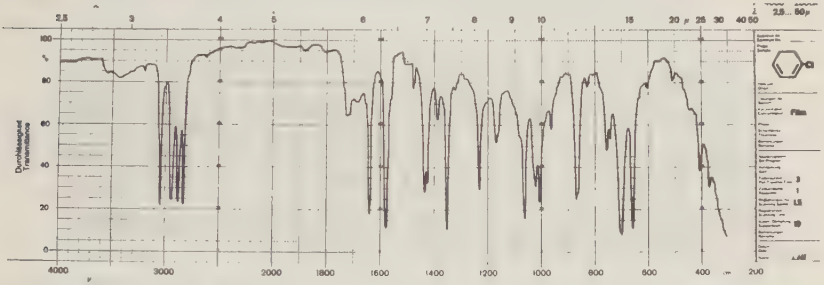


Abb. 41 : IR-Spektrum von 1-Chlor-1,3-Cyclohexadien (13)

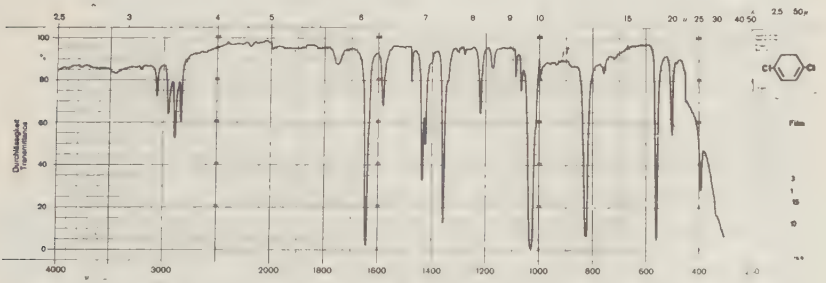


Abb. 42 : IR-Spektrum von 1,4-Dichlor-1,3-Cyclohexadien (19)

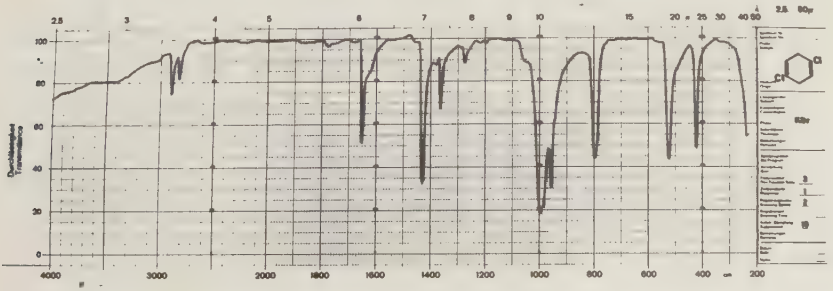


Abb. 43 : IR-Spektrum von 1,4-Dichlor-1,4-Cyclohexadien (18)

Literaturverzeichnis

1) N. F. Ramsey , PhysRev. 91, 303 (1953)

2) a P. Chandra, P. T. Narasimka, Mol. Phys. 22, 1067 (1971)

b L. Ernst, H. M. Hutton, T. Schaefer, Can. J. Chem. 50, 1863 (1972)

c Y. Koto, Y. Fujimoto, J. Mag. Res. 1 , 35 (1969)

3) a L. M. Jackman, S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl. Pergamon Press Oxford (1969)

b J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy Pergamon Press Oxford (1965)

4) K. Hayamizu und O. Yamamoto, J. Mol. Spectroscopy 28, 89 (1968) vgl. auch Zitat 57) u. P. Laszlo, Progress NMR Spectr. Bd. 3, S. 231

5) a S. Sternhell, Chem. Rev. 23, 236 (1969)

b A. A. Bothner-By, Advances in Magnetic Resonance Bd. 1, S. 195 ff , Academic Press NY (1965)

c F. A. Bovey, NMR Tables for Organic Compounds, Interscience NY (1967)

6) vgl. Zitat 5a und 5b

7) H. A. Bent, Chem. Rev. 61 275 (1961)

8) A. D. Cohen und T. Schaefer, Mol. Phys. 10, 209 (1966)

9) G. Schrumpf, Habilitationsschrift , Göttingen (1974) S. 148

10) J. A. Pople und M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4253 (1967)

11) T. Pehk und E. Lippmaa, Org. Mag. Resonance, 3 679 (1971)

12) F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2967 (1967)

13) a E. W. Garbisch und J. M. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6543 (1968)

b J. T. Gerig und R. A. Riemerman, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1219 (1970)

14) E. W. Garbisch und M. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3590 (1968)

15) M. A. Cooper, D. D. Elleman, C. D. Pearce und S. T. Manatt, J. Chem. Phys. 53, 2343 (1970)

16) a S. T. Manatt und D. D. Elleman, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6325 (1969)

b J. B. Pawliczek und H. Günther Tetrahedron, 26, 1755 (1970)

17) V. N. Solkan und N. M. Sergeyer, Org. Mag. Resonance, 6, 200 (1974)

18) a M. Karplus J. Chem. Phys. 30, 11 (1959)

b M. Karplus, J. Phys. Chem. 64, 1793 (1960)

c H. G. Hecht, Theoret. Chim. Acta 1 133 (1963)

19) A. L. Segre und S. Castellano, J. Mag. Resonance, 7 5 (1972)

20) A. D. Buckingham und E.E. Burnell, Mol. Phys. 5, 521 (1969)

21) s. Zitat 3) S. 363
s. Zitat 30) S. 61

22) R. L. Vold, J. S. Waught, M. P. Klein und D. E. Phelps, J. chem. Phys. 48, 3831 (1968)

23) R. E. Richards, T. Schaefer, Mol. Phys. 1 331 (1958)

24) L. S. Ratter, A. D. Williamson und J. H. Goldstein, J. Phys. Chem. 72, 295 (1968)

25) R. v. Ammon und R. D. Fischer, Angew. Chemie 84, 737 (1972) vgl. auch B. C. Mayo, Chem. Soc. Rev. 2, 49 (1973)

26) a s. Zitat 3)b S. 151 ff

b W. McForlane, Determination of Organic Structure by Physical Methods, Bd. 4, Academic Press NY 1973

c E. R. Ernst, J. Chem. Phys. 45, 3845 (1966)

27) s. Zitat 3)a S. 589

28) a S. Pinchas und L. Laulicht, Infrared Spectra of Labelled Compounds, Academic Press, NY (1971)

b H. Zollinger Advances in Physical Organic Chemistry Bd. 2 Academic Press London (1964)

29) H. Batiz. Hernandes und R. A. Bernheim, Progress in NMR - Spectroscopy Bd. 3 Pergamon Press, Oxford (1967) S. 63 ff

30) R. A. Hoffman, S. Forsen und B. Gestblomm, NMR Grundlagen und Fortschritte Bd. 5 Springer Verlag Berlin (1971)

31) P. Diehl, H. Kellerhals und E. Lustig, NMR Grundlagen und Fortschritte Bd. 6 Springer Verlag, Berlin (1972)

32) P. Diehl, R. K. Harris und R. G. Jones, Progress in NMR-Spectroscopy Bd. 2 Pergamon Press, Oxford (1967) S. 1 ff

33) W. Brügel, Kernresonanzspektrum und Chemische Konstitution, Dr. Dietrich Steinkopfverlag Darmstadt (1967) s. Zitat 5)

34) A. Saupe, Angew. Chem. 80, 109 (1968)

35) D. S. Schonland, Molecular Symmetry, D. van Nostrand Company LTD London (1965) S. 19

36) a G. V. Smith und H. Kriloff, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2016 (1963)

b P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc, 85 2017 (1963)

37) R. G. Jones und S. M. Walker, Mol. Phys. 10, 349 (1967)

38) S. Sternhell, Rev. Pure Appl. Chem. 14, 15 (1964)

39) P. Diehl, Helvetica Chim. Acta, 48, 567 (1965)

40) W. Auf der Heyde, Diplomarbeit, Göttingen (1970)

41) P. Diehl und C. L. Khetrapal, NMR Grundlagen und Fortschritte Bd. 1 Springer Verlag, Berlin (1969)

42) s. Zitat 41) S. 81

43) a E. Braitmaier und W. Voelter, ^{13}C NMR-Spectroscopy, Bd. 5, Verlag Chemie (1974)

b J. B. Stothers, Carbon-13-NMR-Spectroscopy. Academic Press NY (1972)

c LeRoy, F. Johnson und W. C. Jankowski, Carbon-13 NMR-Spectra, Wiley Interscience NY (1972)

44) s. Zitat 43) S. 46

45) a T. Tokuhiro und G. Fraenkel, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5005 (1969)

b J. E. Bloor und E. L. Breen, J. Phys. Chem. 72, 716 (1968)

46) E. Pitcher, A. E. Buckingham und F. A. Stom, J. Chem. Phys. 36, 124 (1962)

47) a G.E. Maciel, J. Phys. Chem. 76, 1466 (1972)

b G.E. Maciel, J. Phys. Chem. 77, 1570 (1973)

48) a H. Spiesecke und G. W. Schneider, J. Chem. Phys. 35, 722 (1961)

b J. K. Becconsall und P. Hampson, Mol. Phys. 10, 21 (1966)

49) s. Zitat 43a) S. 126

50) s. Zitat 43a) S. 137

51) M. Karplus und J. A. Pople, J. Chem. Phys. 38, 2803 (1963)

52) G. B. Stavitsky, P. D. Ellis, K. Namikawa und G. E. Maciel, J. Chem. Phys. 49, 2395 (1968)

53) G. E. Maciel, J. Phys. Chem. 69, 1947 (1964)
vgl. auch Zitat 43b S. 183

54) A. T. Bottini und W. Schear, J. Org. Chem. 30, 3205 (1965)

55) D. E. Dorman, M. Jauteat und J. D. Roberts, J. Org. Chem. 36, 2757 (1971)

56 a O. Kajimoto und T. Fueno, Tetrahedron Letters 3329 (1972)

b I. Morishima, K. Yoshikawa, K. Okada, T. Yonezawa und K. Goto, J. Amer. Chem. Soc. 95, 165 (1973)

c vgl. auch D. J. Sardella, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3809 (1973)

57) J. Ronayne und H. Williams, Annual Review of NMR Spectroscopy Bd. Academic Press, NY. (1969)

58) A. A. Bothner-By und Naar-Colin, J. Amer. Chem. Soc. 83, 231 (1961)

59) a R. T. Hobgood und H. J. Goldstein, J. Molecular Spectroscopy 12, 76 (1964)

b G. Becher, Dissertation, Göttingen (1974)

60) C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. Chim. Acta, 49, 164 (1966)

61) R. F. Zürcher, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Bd. 2 Pergamon Press, Oxford (1967) S. 205

62) F. A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance, Academic Press NY. (1969) S. 75

63) J. A. Pople und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 42, 1339 (1965)

64) C. R. Cavanaugh und B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 34, 1099 (1961)

65) E. T. McBee, I. Servaty und T. Hodgins, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5711 (1971)

vgl. auch H. Sterk und H. Holzer, Org. Magnetic Resonance, 6, 133 (1974)

66) a M. Karplus, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2870 (1963)

b M. A. Cooper und S. L. Manat, Org. Magnetic Resonance 2 511 (1970)

c J. B. Lambert, Org. Magnetic Resonance, 3, 389 (1971)

d L. G. Votontsova und A. F. Bochkov, Org. Magnetic Resonance 6, 654 (1974)

67) vgl. Zitat 66a)

68) G. Dallinga und L. H. Toneman, J. Molcular Structure 1, 11 (1967)

69) M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 22, 2304 (1968)

70) H. Oberhammer und S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 10 (1969)

71) J. F. Chiang und S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1898 (1969)

72) C. Di lauro und N. Neto, J. Mol. Structure, 3, 219 (1969)

73) G. Favini, G. Buemi und M. Raimondi, J. Mol. Structure 2, 137 (1968)

74) G. Dallinga und L. H. Toneman, J. Mol. Structure, 1, 117 (1967)

75) F. Favini, F. Zuccarello und G. Buemi, J. Mol. Structure 3, 385 (1969)

76) Privatmitteilung M. Traetteberg

77) M. J. Cook, A. R. Katritzky, P. C. Pennington und B. M. Semple, J. Chem. Soc. B 523 (1969)

78) H. Günther und H. Hinrichs, Annalen der Chemie, 1, 707 (1967)

79) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1973)

80) J. Gaubeau, H. Luther, K. Feldman und G. Brandes, Chem. Ber. 86, 214 (1953)

81) A. J. Schipperijn und J. Lucas, Tetrahedron Letters 232 (1972)

82) G. L. Closs und R. D. Krantz, J. Org. Chem. 31, 638 (1966)

83) E. E. Royals, Advanced Organic Chemistry S. 344 Englewood Cliffs NY. (1961)

84) S. Braun, Dissertation, Göttingen (1970)

85) W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron (London) 19, 715 (1963)

vgl. auch F. Wingler, Dissertation, Heidelberg (1963)

86) W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6162 (1954)

87) P. Bruck, D. Tompson und S. Winstein, Chem. Ind. 405 (1960)

88) a S. E. Scheppele, Chem. Ber. 72, 511 (1972)

b C. J. Collins, N. S. Bowman, Isotope Effects in chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold NY. (1970)

c E. R. Thornton, Ann. Rev. Phys. Chem. 17, 349 (1966)

89) A. T. Blomquist, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2098 (1951)

90) Y. Gaomi, Tetrahedron Letters 2361 (1973)

91) I. Flemming und E. Wildsmith, Chem. Communications 1, 223 (1970)

92) A. Faworsky und W. Boskowsky, Ann. Chemie 390 , 122 (1912)

93) R. A. Benkeser, Synthesis 347 (1971)

94) N. A. Domnin und G. K. Krasil'nikova, J. Gen. Chem. U.S.S.R. 24 , 1805 (1954)

s. C.A. 50, 7731 e

95) A. Rio , Comptes rendus 238 , 867 (1954)

96) R. Riemenschneider, Z. Naturfosch. 6 , 410 (1951)

97) R. Jaunin und A. Germano, Helv. Chim. Acta 37, 1328 (1954)

98) A. de Meijere, Angew. Chemie 82, 934 (1970)

Für den wissenschaftlichen Unterricht danke ich
den Herren Professoren
Dr. Bingel, Dr. Brockmann, Dr. Glemser, Dr. Hilsch,
Dr. Jost, Dr. Lüttke, Dr. Richtering, Dr. Schöllkopf,
Dr. Spiteller, Dr. Strehlow, Dr. Wagner und
Dr. Ziegler.

Herrn Dr. S. Braun, Darmstadt danke ich herzlich für die sorgfältige Aufnahme der ^{13}C-FT-NMR-Spektren und die zahlreichen ^{1}H-Entkopplungsexperimente.

Herrn Prof. Dr. de Meijere und Dr. D. Kaufmann übergaben mir freundlicherweise Substanzproben von Dispiro[2.0.2.4]decadien-7,9 und 5,5',6,6'-Tetramethyl-1,3-Cyclohexadien zur Messung der NMR-Spektren.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. G. Schrumpf, der eine Reihe von Rechenprogrammen zur Verfügung stellte. Außerdem sei der BASF dafür gedankt, daß NMR-Messungen an einem 220 MHz-NMR-Gerät möglich waren.

Lebenslauf

Am 12. April 1944 wurde ich als vierter Sohn des Majors Paul Auf der Heyde und seiner Frau Magdalene, geb. Jantzen in Graz/Österreich geboren.
Ich begann meine Schulzeit 1950 in Bremen, die im März 1964 mit der Reifeprüfung am Gymnasium Waller-Ring endete.
Anschließend leistete ich einen Wehrdienst von achtzehn Monaten bei der Feldjägertruppe der Bundeswehr.

Zum Wintersemester 1965 konnte ich dann in Göttingen das Chemiestudium beginnen. Nach der Vordiplomprüfung am 23. Oktober 1968 arbeitete ich unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Lüttke an meiner Diplomarbeit mit dem Thema : Die Analyse der Kernresonanz-Spektren sterisch fixierter Vinylcyclopropan-Verbindungen. Am 13. Juli 1970 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung. Nachdem ich zunächst seit August 1970 als Verwalter einer Assistentenstelle mit dem Aufgabenbereich eines Vorlesungsassistenten tätig war, erfolgte am 8.2. 1972 die Übernahme in das Beamtenverhältnis als wissenschaftlicher Assistent. Gleichzeitig war ich seit der Diplomprüfung mit der Abfassung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Am 27. März 1973 heiratete ich die Studienassessorin Angelika Fendler.